DIE STRUKTUR VON PALLADIUM(II)-BROMID

---

von

Harald Gaedcke

aus Berlin

1966

1967 № 16

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535727_0049

DIE STRUKTUR VON

PALLADIUM(II)-BROMID

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

H a r a l d G a e d c k e

aus

Berlin

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1966

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1965 bis September 1966 am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Klaus B r o d e r s e n

möchte ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit wie auch für menschliche und wissenschaftliche Förderung herzlich danken.

Für zahlreiche Hinweise und wertvolle Ratschläge bei den Berechnungen danke ich Herrn Dr. G. T h i e l e .

Inhaltsübersicht

		Seite
Zusammenfassung		9
1.	Einleitung	12
2.	Darstellung der Verbindungen	14
2.1	Überblick über die bisher beschriebenen Palladiumhalogenide	14
2.2	Darstellung und Eigenschaften von $PdBr_2$ und PdJ_2	16
2.3	Herstellung der Einkristalle von $PdBr_2$ und PdJ_2	17
2.31	Strömungsmethode	17
2.32	Diffusionsmethode	19
3.	Kristalloptische Untersuchungen	21
4.	Magnetische Messungen	22
5.	Reflexionsspektren	23
6.	Röntgenographische Untersuchungen	24
6.1	Bestimmung der Elementarzelle	25
6.2	Strukturbestimmung	26
6.21	Patterson-Synthese	29
6.22	Differentialsynthese und Punktlage der Atome	34
6.23	Fourier-Synthese	38
6.24	Atomabstände und Bindungswinkel	40
6.25	Indizierung der Pulveraufnahme	42

		Seite
7.	Diskussion der Struktur	44
8.	Ergebnis der Untersuchung am Palladium(II)-jodid	47
8.1	Einkristallaufnahmen von PdJ_2	47
8.2	Raumgruppenzugehörigkeit	49
8.3	Patterson-Synthesen	49
9.	Versuche zur Dastellung von Li_2PdBr_4	52
10.	Darstellung von Na_2PdO_2	54
11.	Thermolyse von Palladium-trichlor- und trifluoracetat	56
11.1	Zerfallsreaktion des Trichloracetats	56
11.2	Zerfallsreaktion des Trifluoracetats	58
12.	Experimenteller Teil	61
12.1	Darstellung der Verbindungen	61
12.11	Palladium(II)-bromid	61
12.12	Palladium(II)-jodid	61
12.2	Analyse der Palladiumhalogenide	62
12.21	Metallbestimmung	62
12.22	Halogenbestimmung	63
12.23	Analysenergebnisse von $PdBr_2$-Kristallen	64
12.24	Analysenergebnisse von PdJ_2-Kristallen	64
12.3	Magnetische Messungen	65
12.4	Dichtebestimmung von $PdBr_2$ und PdJ_2	69
12.5	Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	71

Seite

12.6 Darstellung von Natriumpalladat(II) 72

12.61 Pulveraufnahme von Na_2PdO_2 73

12.7 Darstellung von Palladium-bis-trifluoracetat 74

12.71 Debye-Scherrer-Aufnahme von $Pd(OCOCF_3)_2$ 74

12.8 Darstellung von Palladium-bis-trichloracetat 75

12.81 Pulveraufnahme von $Pd(OCOCCl_3)_2$ 76

12.9 Debye-Scherrer-Aufnahme von Li_2PdBr_4 76

12.91 Aufnahme des Bromaddukts an Li_2PdBr_4 77

12.10 Auswertung der Einkristallaufnahmen von Palladium(II)-bromid und Palladium(II)-jodid 77

12.101 Drehkristallaufnahme 78

12.102 Guinier-Aufnahme 80

12.103 Precessionaufnahmen 82

12.104 Weissenberg-Aufnahmen 84

12.105 Debye-Scherrer-Aufnahmen 86

12.106 Durchführung der Berechnungen 88

13. Literaturverzeichnis 89

Zusammenfassung

Bisher nur pulverförmig bekanntes Palladium(II)-bromid wurde durch Anwendung chemischer Transportreaktionen zur Kristallisation gebracht. Die Transportreaktion wurde innerhalb weiter Temperaturbereiche untersucht. Es entstanden kastanienbraune, nadelförmige Kristalle.

Die Kristalle sind optisch zweiachsig, zeigen starken Pleochroismus und sind in Nadelrichtung leicht spaltbar.

Die pyknometrisch bestimmte Dichte von $PdBr_2$ beträgt 5,35 g/cm^3. Das Reflexionsspektrum zeigt eine breite Bande bei 554 mμ. Magnetische Messungen ergaben einen verminderten Diamagnetismus von $\chi_{mol} = -47 \cdot 10^{-6}\ cm^3$.

Mit Hilfe von Pulver- und Einkristall-Aufnahmen wurden die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle bestimmt:

$$a = 6{,}59 \pm 0{,}02\ Å$$
$$b = 3{,}96 \pm 0{,}02\ Å$$
$$c = 25{,}22 \pm 0{,}03\ Å$$
$$\beta = 92{,}7^\circ$$

In der Elementarzelle sind 8 Formeleinheiten enthalten.

Die Auslöschungen auf Weissenberg- und Precession-Aufnahmen ergaben für Palladium(II)-bromid die Raumgruppe C_{2h}^5. In ihr ist die allgemeine Punktlage 4(e) von Palladium doppelt und von Brom vierfach besetzt.

Aus Patterson-, Differential- und Fourier-Synthesen nach [100] und [010] wurden die Koordinaten der Atome ermittelt:

	x	y	z
Palladium (I)	0,375	0,250	0,125
Palladium (II)	0,875	0,250	0,125
Brom (I)	0,110	0,088	0,0575
Brom (II)	0,610	0,088	0,5575
Brom (III)	0,140	0,088	0,1925
Brom (IV)	0,640	0,088	0,6925

Die Zuverlässigkeitswerte betragen: $R_{[100]} = 0,089$ und $R_{[010]} = 0,088$ für 53 bzw. 39 Reflexe.

Es ergab sich folgendes Strukturmodell: Die Palladiumatome sind verzerrt quadratisch von vier Bromatomen umgeben. Jedes Bromatom besitzt zwei Palladium-Nachbarn (Pd_I - Br: 2,34 Å; Pd_{II} - Br: 2,57 Å). Die Koordinationsquadrate sind zu gewellten Ketten verknüpft.

Aus pulverförmigem Palladium(II)-jodid wurden unter verschiedenen Bedingungen Einkristalle gewonnen. Es sind metallisch glänzende, pleochroitische Nadeln.

Die pyknometrische Dichte beträgt 6,06 g/cm^3. Das Reflexionsspektrum zeigt bei 645 mμ Absorption an. Die Verbindung ist diamagnetisch, $\chi_{mol} = -60 \cdot 10^{-6} cm^3$.

Aus Einkristallaufnahmen ergaben sich folgende Gitterkonstanten einer monoklinen Elementarzelle:

$a = 6,95 \pm 0,02$ Å

$b = 8,25 \pm 0,02$ Å

$c = 6,44 \pm 0,02$ Å

$\beta = 103,5^{\circ}$

Die Auslöschungen sprechen für die Raumgruppen C_{2h}^{1}, C_{2h}^{2} und C_{2h}^{4}.

Einige weitere Verbindungen des Palladiums wurden dargestellt: Lithium-tetrabromo-palladat, das rotbraun und sehr hygroskopisch ist und Natriumpalladat(II), welches in Wasser schwerlöslich ist.

Die thermische Zersetzung von Palladium-bis-trichloracetat und Palladium-bis-trifluoracetat wurden eingehend untersucht. Beim Salz der Trichloressigsäure entsteht Palladium(II)-chlorid, während beim Trifluoracetat metallisches Palladium zurückbleibt.

1. Einleitung

Röntgenographische Untersuchungen an kristallinen Stoffen ermöglichen die Strukturbestimmung aus den Atomabständen und Bindungswinkeln; andererseits können sie aus der Art, wie die Atome innerhalb der Elementarzelle angeordnet sind, auch Aufschluß über die Bindungsverhältnisse im kristallisierten Zustand geben.

So konnte in den letzten Jahren gezeigt werden, daß viele Halogenide der Übergangsmetalle eine Metall-Metall-Bindung eingehen. Es lassen sich hierbei zwei Gruppen unterscheiden [27]:

1. Verbindungen, bei denen die Bildung der Me-Me-Bindung ohne Änderung des "primären Aufbauprinzips" stattfindet. Hierzu gehören z.B. die $[NiX_4]$-Komplexe, die, wie J. R. MILLER [21] erkannte, Kolumnar-Struktur besitzen.

Vom Palladium kann Ähnliches erwartet werden, da es ebenfalls eine d^8- Elektronenkonfiguration besitzt, was den Bau von ebenen Komplexen bedingt. Diese können im Gitter so übereinander angeordnet sein, daß Wechselwirkungen zwischen Palladiumatomen benachbarter Gruppen wahrscheinlich werden.

2. Verbindungen, bei denen die Me-Me-Bindung auf Kosten der Me-X-Bindung ein neues Bauprinzip erzwingen. Dies ist besonders stark bei $[W_2Cl_9]^{3-}$, Nb_3Cl_8 und $TaJ_{2,33}$ zu beobachten, in geringem Maß aber auch in der kürzlich

untersuchten Struktur des $PtCl_2$ [8], in welcher eine innenzentrierte Anordnung isolierter Pt_6Cl_{12}-Baugruppen vorliegt. Die Pt-Pt-Abstände sind hier zwar relativ groß, jedoch deutet der Aufbau einer solchen elektrostatisch ungünstigen Gruppenanordnung auf Me-Me-Wechselwirkungen.

Das Palladium, das auf Grund seiner Stellung im Periodensystem ein analoges Verhalten erwarten ließe, zeigt im $PdCl_2$ [41] keine Metall-Metall-Wechselwirkung. Jedoch könnte es bei $PdBr_2$ und insbesondere bei PdJ_2 infolge der wesentlich leichteren Deformierbarkeit der Brom- bzw. der Jod-Atome dennoch zu einer Pd-Pd-Wechselwirkung kommen.

Da im Rahmen der von K. BRODERSEN [6] [7] [8] durchgeführten systematischen Strukturuntersuchung an Edelmetallhalogeniden das Dibromid und Dijodid des Palladiums fehlten, war das Thema dieser Arbeit gegeben: Die Struktur von Palladium(II)-bromid.

2. Darstellung der Verbindungen

2.1 Überblick über die bisher beschriebenen Palladiumhalogenide

Die Strukturen der Verbindungen des zweiwertigen Palladiums und ähnlicher Metall-Kationen mit d^8- Elektronenkonfiguration sind hinsichtlich der ebenen Verteilung der vier Bindungen des Metalls von besonderem Interesse. Das Oxid PdO [15], das nach HUGGINS mit PtO und PtS isostrukturell ist, bildet ein dreidimensionales homöopolares Gitter (4:4), in welchem die Palladiumatome quadratisch und die Sauerstoffatome tetraedrisch koordiniert sind. Eine ähnliche, aber verzerrte Anordnung findet sich im Sulfid PdS [13].

Für die Dihalogenide sind die Typen möglicher Struktur (4:2) und (6:3). Das Difluorid PdF_2 [11] hat die Rutil-Struktur (6:3), in welchem jedes Palladium oktaedrisch von 6 Fluoratomen umgeben ist und jedes Fluor von 3 Palladiumatomen an den Ecken eines Dreiecks. Das Dichlorid $PdCl_2$ besitzt die Koordination (4:2) und stellt das Analogon für die quadratische Koordination der Struktur des Siliziumdisulfides SiS_2 [43] dar.

Tabelle 1: Überblick über die Palladiumhalogenide

Formel	Eigenschaften	Darstellung	Struktur	Literatur
PdF_2	braun oder violett; in HF und NH_3 schwerlösl.	PdF_3 mit Pd erhitzen; PdF_3 + SeF_4 am Rückfluß erhitzen	tetragonal, Rutiltyp (6:3) a = 4,93 Å c = 3,38 Å	26) 12)
PdF_3	schwarzes Kristallpulver, hygroskopisch, gibt mit Wasser O_2-Entwicklung	Umsetzung von $PdBr_2$ mit BrF_3	nur als $Pd[PdF_6]$ rhomboedrisch a = 5,52 Å α = 53,9°	2)
PdF_4	ziegelrote Kristalle	Fluorierung von PdF_3 bei 180°-300°	tetragonal a = 6,59 Å c = 5,83 Å	2)
α-$PdCl_2$	je nach Darstellung granatrot oder braun; in H_2O löslich	Chlorierung von Pd oder Pd+HCl+Cl_2 auf Rotglut erhitzen	rhombisch, Ketten (4:2) a = 3,81 Å b = 3,34 Å c = 11,0 Å	18) 17) 41)
β-$PdCl_2$	wie α-$PdCl_2$	aus α-$PdCl_2$ zwischen 400°- 500°	unbekannt	33)
γ-$PdCl_2$	wie α-$PdCl_2$	aus α-$PdCl_2$ unterhalb 400°	unbekannt	33)
$PdBr_2$	kastanienbraun, unlösl. in H_2O und HNO_3; löslich in HBr	Pd lösen in HNO_3 und mit HBr abrauchen	unbekannt	4) 17)
PdJ_2	schwarzes Pulver; unlöslich in H_2O und HJ;	$PdCl_2$ + KJ in wäßriger Lösung	unbekannt	19)

2.2 Darstellung und Eigenschaften von $PdBr_2$ und PdJ_2

Palladiumbromid läßt sich nach W. JANDER [17] darstellen durch Lösen von metallischem Palladium in wenig Salpetersäure-haltiger HBr-Lösung und mehrmaligem Abrauchen mit Bromwasserstoffsäure.

Nach meinen Erfahrungen verläuft folgende Methode einfacher und zugleich quantitativ: In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wird metallisches Palladium mit einem Überschuß eines Gemisches aus Bromwasserstoffsäure und Brom erhitzt. Nach Eindampfen der Lösung erhält man das Bromid als tiefbraunes Pulver. Die Analyse ergab $PdBr_2$.

Die Darstellung eines $PdBr_x$ $(x > 2)$ mit höherer Oxydationsstufe des Palladiums gelang nicht. So wurde z.B. das $PdBr_2$ trotz mehrtägigem Kochen mit flüssigem Brom oder durch Erhitzen mit Brom unter Druck stets unverändert zurückerhalten.

Palladiumjodid läßt sich nicht analog $PdBr_2$ gewinnen, da sich gebildetes PdJ_2 nicht in wässeriger HJ-Lösung löst und somit die Reaktion sofort zum Stillstand kommt. Man muß daher nach F. GRAMP [14] arbeiten, indem eine wässerige Lösung von $PdCl_2$ mit der berechneten Menge KJ versetzt wird. Nach längerem Stehen wird der Niederschlag von PdJ_2 abfiltriert, gründlich ausgewaschen und bei 80°C getrocknet. Die Analyse des schwarzen Pulvers ergab PdJ_2 .

2.3 Herstellung der Einkristalle von $PdBr_2$ und PdJ_2

Einkristalle dieser Palladiumhalogenide lassen sich in bequemer Weise mit Hilfe chemischer Transportreaktionen [28] sowohl nach der Strömungsmethode als auch nach der Diffusionsmethode gewinnen.

Bei $PdBr_2$ kann der Stofftransport über folgenden Vorgang verlaufen: $PdBr_{2(f)} + Br_{2(g)} \longrightarrow PdBr_{4(g)}$; dies ist eine endotherme Reaktion, daher wird das $PdBr_2$ erwartungsgemäß von der heißeren zur kälteren Stelle transportiert.

Für die Transportreaktion von PdJ_2 - das Jodid wird ebenfalls zur kälteren Zone transportiert - wird ein ähnlicher Verlauf angenommen.

2.31 Strömungsmethode

In einem Quarzrohr von 15 mm Durchmesser wurde fein pulverisiertes $PdBr_2$ in einem Tonschiffchen auf 600°C erhitzt. Als Transportmittel diente Brom und als Trägergas nachgereinigter Stickstoff, welcher in einem langsamen Strom (etwa 10 ml/min) durch das Rohr geleitet wurde. Es wurde das natürliche Temperaturgefälle des Ofens benutzt, welches etwa 80°C betrug. An die kälteren Stelle des

Rohres, wo die Rückreaktion stattfand, wurde ein zweites Tonschiffchen gebracht, das einige $PdBr_2$-Kristalle als Kristallisationskeime enthielt. Nach mehrtägigem Überleiten hatten sich in dem Schiffchen kleine, dunkelbraune, nadelförmige Kristalle gebildet. Nach 8 Tagen war die gesamte eingesetzte $PdBr_2$-Menge (2,5 g) transportiert worden. Die Transportstrecke betrug etwa 8 cm. Die Analyse zeigte, daß $PdBr_2$ vorlag.

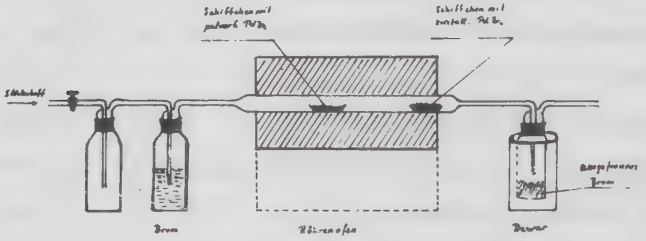


Abb. 1: Versuchsanordnung zur Darstellung von Einkristallen nach der Strömungsmethode

Größe und Ausbildung der Kristalle hingen in starkem Maß von der Temperatur, dem Temperaturgefälle und der Strömungsgeschwindigkeit ab. Versuche unter 500° zeigten keinen Transporteffekt; geringfügig begann er bei 550° und war bei 600° bis 650° zufriedenstellend. Höhere Temperaturen hatten zwar größeren Transport zur Folge, doch bildete sich hauptsächlich ein rotbrauner Beschlag an der Rohrwand, und die wenigen Kristalle waren dicker, kürzer

und stark verästelt. Das gleiche bewirkte eine wesentliche Erhöhung der Geschwindigkeit des Stickstoffstromes. Günstigere Ergebnisse ließen sich mit einem abgeschlossenen System erzielen, da hierbei nur eine begrenzte Menge gereinigten Broms benötigt wird und der Stofftransport auf lange Zeit konstant gehalten werden kann.

2.32 Diffusionsmethode

Beim Verfahren im abgeschlossenen System, ohne erzwungene Gasströmung, diente eine einfache Quarzampulle von 12 cm Länge und 15 mm Durchmesser als Reaktionsraum. Es wurde das natürliche Temperaturgefälle eines Röhrenofens verwendet, der schräg zur Unterlage aufgestellt wurde, um die Konvektion in der Ampulle zu erhöhen.

Die Beschickung der Ampulle erfordert Sorgfalt, weil schon sehr kleine Mengen von Verunreinigungen [29) 30)] unerwünschte Transporteffekte veranlassen können. Substanz und Quarzampulle werden im Hochvakuum bei 800°C gründlich entgast und mit reinem Stickstoff gespült. Hierzu wird zweckmäßigerweise eine Vorrichtung verwendet, die es ermöglicht, die Substanz getrennt von der Ampulle zu entgasen und sie anschließend durch Kippen in die wieder abgekühlte Ampulle umzufüllen, ohne daß dabei das Vakuum auf-

gehoben werden muß. Mit Rücksicht auf die Fähigkeit von Quarzglas, bei hohen Temperaturen bedeutende Wassermengen reversibel aufzunehmen [30], die zu Störungen Anlaß geben können, schmilzt man im Hochvakuum die Ampulle besser nicht mit dem Knallgasgebläse, sondern mit dem Kohlelichtbogen ab.

Bei einer Ofentemperatur von 700°C und einer Temperaturdifferenz von 80°C an den Ampullenenden tritt beim $PdBr_2$ innerhalb weniger Tage Transport zum kälteren Ampullenteil ein. Die Temperatur wurde in weiten Grenzen variiert; es ergab sich folgendes Bild: Nennenswerter Transport beginnt bei 600°C und nimmt mit steigender Temperatur zu. Oberhalb von 700°C ist die Transportleistung größer, die Ausbildung der Kristalle aber schlechter, da die Übersättigung des Gasraumes zu groß ist und sich zu viele Kristallkeime bilden. Außerdem sind die Kristalle sehr verwachsen, da die Geschwindigkeit des Stofftransportes größer ist als die des regelmäßigen Wachstums der Kristalle in Nadelrichtung.

Bei der Darstellung der Einkristalle von PdJ_2 lag die günstigste Arbeitstemperatur bei 620°. Auch hier wurden die Versuchsbedingungen variiert: Zuerst wurde die Probe während 8 Tagen auf 400° bis 450° gehalten, ohne Anzeichen eines Transportes; dann wurde auf 500°C erhöht, es zeigte sich noch keine Kristallbildung, doch das vorher lockere Pulver war zusammengebacken. Bei 570°C waren nach 5 Tagen einige sehr dünne Kristalle zu sehen.

Als Transportmittel diente Brom bzw. Jod, das durch thermische Zersetzung eines Teils der Ausgangsverbindung entstanden war.

Besser als $PdBr_2$ ließ sich das Jodid in einer Quarzampulle und Jodatmosphäre bei 800°C zusammenschmelzen. Der entstandene Schmelzkuchen war nach dem Erkalten silberglänzend und besaß noch die stöchiometrische Zusammensetzung.

3. Kristalloptische Untersuchungen

Die $PdBr_2$-Einkristalle haben eine große Ähnlichkeit mit denen des $PdCl_2$. Es sind ebenfalls dünne, schwarzbraune, metallisch glänzende Nadeln, die in dünner Schicht orangefarben sind. Sie zeigen in Nadelrichtung eine faserige Struktur, sind nach (001) leicht spaltbar und weisen starken Pleochroismus auf.

Vereinzelt findet man auch Zwillinge nach der Art des Gipses, die, wie Röntgenaufnahmen ergaben, nach (100) verzwillingt sind.

Wie die konoskopische Betrachtung ergibt, sind die $PdBr_2$-Kristalle optisch zweiachsig. Auf Grund der tiefen Farbe der Kristalle und dem Umstand, daß sich wegen der

Empfindlichkeit der Kristalle gegen mechanische Behandlung keine günstigen Schnitte herstellen lassen, konnten weitere Einzelheiten nicht ermittelt werden.

Über die Kristalle des Palladium(II)-jodids kann mit der Durchlichtmikroskopie nur wenig ausgesagt werden, da die silbrig glänzenden Kristalle das Licht zu stark absorbieren. Die nadelförmigen, gestreiften Plättchen sind optisch zweiachsig, spalten leicht in Nadelrichtung auf und zeigen ebenfalls Pleochroismus.

Auf Grund des metallischen Aussehens der Kristalle wurden Widerstandsmessungen vorgenommen. Der spezifische Leitwert, der offenbar von der Richtung unabhängig ist, liegt bei etwa 10^{-8} bis 10^{-9} $Ohm^{-1}cm^{-1}$. Dieses Ergebnis macht eine vermutete Palladium-Palladium-Bindung in den Kristallen unwahrscheinlich.

4. Magnetische Messungen

Das Pd^{2+}-Ion hat die Elektronenkonfiguration $4\,d^8$. Daher wird für quadratische Umgebung des Pd^{2+}-Ions Diamagnetismus erwartet. Magnetische Messungen nach der GOUYschen Zylindermethode führten zu folgendem Meßwert für die Molsuszeptibilität bei 293°K: $\chi_{mol} = -47 \cdot 10^{-6}$. Für reinen

Diamagnetismus berechnet sich beim $PdBr_2$ ein Molsuszeptibilitätswert von $-97 \cdot 10^{-6}$ [32]. Das Palladium weist demnach in dieser Verbindung einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von $50 \cdot 10^{-6}$ auf. Entsprechende Werte werden auch bei anderen Platinmetallhalogeniden [6] beobachtet.

Für das Palladium(II)-jodid, das sich ebenfalls als diamagnetisch erwies, wurde für die Molsuszeptibilität $\chi_{mol} = -60 \cdot 10^{-6}$ gemessen. Der theoretisch ermittelbare Wert beträgt $-129 \cdot 10^{-6}$. Damit ergibt sich für den VAN VLECKschen Paramagnetismus $69 \cdot 10^{-6}$.

5. Reflexionsspektren

Die Spektren der Verbindungen wurden in diffuser Reflexion mit Magnesiumoxid als Weißstandard aufgenommen. Durch ausreichendes Verdünnen der Proben mit dem nicht absorbierenden Weißstandard (1:10^4) wurde die reguläre Reflexion eliminiert, da sie für Probe und Standard bei starker Verdünnung angenähert gleich ist; gleichzeitig wurden dadurch Unsicherheiten infolge ungleicher Korngröße weitgehend vermieden. Abbildung 2 zeigt die "typischen Farbkurven" von $PdBr_2$ und PdJ_2. Wie daraus zu ersehen ist, haben beide Verbindungen je eine breite Bande, deren

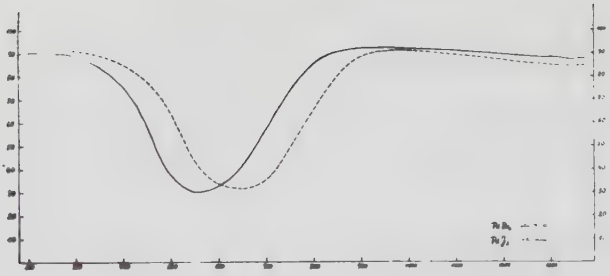


Abb. 2: Reflexionsspektrum von $PdBr_2$ und PdJ_2
Ordinate: Prozent reflektierter Strahlung
Abszisse: Wellenlänge [mμ]

Minimum für $PdBr_2$ bei 554 mμ liegt und für PdJ_2 bei 645 mμ. Die entsprechende Bande vom $PdCl_2$ liegt bei 520 mμ.[6)]

6. Röntgenographische Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung wurden Debye-Scherrer-, Guinier-, Drehkristall-, Weissenberg- und Precession-Aufnahmen mit Kupfer-K_α- (Nickelfilter, 35 kV, 20 mA) und mit Molybdän-K_α- Strahlung (Zirkonfilter, 45 kV, 16 mA) hergestellt. Ergänzend wurden Laue-Aufnahmen angefertigt.

6.1 Bestimmung der Elementarzelle

Palladium(II)-bromid kristallisiert monoklin. Die Gitterkonstanten und der Winkel wurden aus Precessionaufnahmen mit Molybdänstrahlung erhalten. Genauere Werte wurden durch Ausgleichsrechnung aus Pulveraufnahmen gewonnen. Die monokline Elementarzelle besitzt die Abmessungen:

$$a = 6{,}59 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$
$$b = 3{,}96 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$
$$c = 25{,}22 \pm 0{,}03 \text{ Å}$$
$$\beta = 92{,}7^{\circ}$$

Die gesetzmäßigen Auslöschungen auf Weissenberg- und Precession-Aufnahmen ergaben folgende Ebenenstatistik für das Auftreten der Reflexe:

1.	h k l	mit l = 2n
2.	h 0 l	mit h = 2n und l = 2n
3.	0 k 0	mit k = 2n
4.	0 0 l	mit l = 4n

Das Vorliegen dieser Auslöschungsgesetze führt zur Raumgruppe $P\,2_1/c$ - C_{2h}^5, für welche folgende Bedingungen charakteristisch sind:

1.	h k l	alle Ordnungen vorhanden
2.	h 0 l	nur mit h = 2n und l = 2n
3.	0 k 0	nur mit k = 2n

Die darüber hinaus gehenden Auslöschungen sind zufällige.

6.2 Strukturbestimmung

Zur quantitativen Auswertung der Aufnahmen, d.h. zur Bestimmung der Punktlagen, wurden die Intensitäten der h0l-, 0kl- und hk0-Reflexe von Weissenberg- und integrierten Precession-Aufnahmen (Mo-K_α-Strahlung) entnommen; außerdem wurden noch die Intensitäten der Reflexe 1kl, 2kl und 3kl von Weissenbergaufnahmen herangezogen. Zur Bestimmung der Schwärzung wurde ein Photometer der Fa. ZEISS benutzt *).

Für die relative Intensität eines Reflexes gilt:

$$J = \alpha \cdot L \cdot P \cdot G \cdot F^2 \cdot H \cdot T \cdot A$$

Darin bedeuten:

L = Lorentzfaktor
P = Polarisationsfaktor
G = Geometrischer Faktor
F^2 = Strukturfaktor
H = Flächenhäufigkeit
T = Temperaturfaktor
A = Absorptionsfaktor
α = ein Proportionalitätsfaktor, der für alle Reflexe einer Aufnahme gleich ist.

---

*) Herrn Professor Dr. Th. ERNST, Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung des Photometers.

Der Proportionalitätsfaktor, der die relativen Intensitäten mit den für eine normale Strukturuntersuchung nicht benötigten absoluten Intensitäten verknüpft, dient zum Vergleichen der berechneten Strukturfaktoren (F_c) mit den experimentell gefundenen (F_o). Hierzu wird er nach $\alpha = \frac{\sum |F_c|}{\sum |F_o|}$ berechnet.

Der LPG-Faktor ist eine Funktion des Beugungswinkels und daher für jeden Reflex verschieden. Er findet sich für jede Aufnahmetechnik tabelliert [16) 31)]; in der vorliegenden Arbeit wurden die Intensitätsumrechnungen mit Hilfe eines Programmes *) für die elektronische Rechenmaschine "ZUSE Z 23" des mathematischen Institutes der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Die Flächenhäufigkeit H beträgt bei Weissenberg- und Precession-Aufnahmen 1.

Durch die thermische Schwingung der Atome findet eine "Aufrauhung" der Netzebenen statt, die sich in einer Abschwächung der Intensitäten äußert. Diese kann prinzipiell durch einen Temperaturfaktor, der bei Normaltemperaturuntersuchungen klein ist, berücksichtigt werden. Da dieser anisotrope Faktor jedoch theoretisch bislang noch nicht bestimmbar ist und auch experimentell nur schwer zugänglich

---

*) siehe Seite 88

ist, wird ein Konvergenzfaktor $\exp.\left(-B\cdot\sin^2\vartheta/\lambda^2\right)$ verwendet, der als künstlich eingeführter Temperaturfaktor dient und die Abbrucheffekte bei Pattersonsynthese und Fouriersynthese unterdrückt. Für B wurde der Wert +3,0 genommen.

Der Absorptionsfaktor berücksichtigt Intensitätsverluste der Streustrahlung beim Durchdringen des Kristalls. Da der verwendete Kristall des $PdBr_2$ annähernd zylindrisch war und nur einen Durchmesser von etwa 0,03 mm hatte, konnte auf Absorptionskorrekturen verzichtet werden.

Die Intensitäten der Reflexe sind proportional dem Quadrat Strukturfaktors $F^2_{(hkl)}$. Dieser setzt sich nach der Gleichung:

$$F^2_{(hkl)} = A^2_{(hkl)} \pm i\cdot B^2_{(hkl)}$$

aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen.
Hierbei bedeuten:

$$A_{(hkl)} = \sum_i f_i \cdot \cos 2\pi\left(hx_i + ky_i + lz_i\right)$$

$$B_{(hkl)} = \sum_i f_i \cdot \sin 2\pi\left(hx_i + ky_i + lz_i\right)$$

wobei f_i der Atomformfaktor jenes Atoms ist, das sich auf dem durch die Koordinaten $x_iy_iz_i$ bestimmten Gitterplatz befindet. Die Atomformfaktoren der Elemente sind in Abhängigkeit vom Bindungszustand und dem Beugungswinkel in Tabellen [16) 31)] enthalten. Für die experimentell bestimmbare Strukturamplitude $F_{(hkl)}$ gilt:

$$F_{(hkl)} = \pm \sqrt{A^2_{(hkl)} \pm B^2_{(hkl)}}$$

Aus den Intensitäten kann nur der absolute Betrag $|F_{(hkl)}|$ ermittelt werden. Zur Bestimmung des Vorzeichens wurden daher zunächst Methoden angewandt, die die $F^2_{(hkl)}$ -Werte verwenden.

6.21 Patterson-Synthese

Die Patterson-Synthese erlaubt die Bestimmung der Atomabstände in einer Kristallstruktur aus den $F^2_{(hkl)}$-Werten, die man direkt aus den Intensitäten ableiten kann. Für die dreidimensionale Patterson-Synthese gilt die Beziehung:

$$P_{(uvw)} = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F^2_{(hkl)} \cdot \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Da jedoch nur eine zweidimensionale Patterson-Synthese durchgeführt wurde, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$P_{(uv)} = \frac{1}{A^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F^2_{(hk0)} \cdot \cos 2\pi (hu + kv)$$

für eine Projektion auf (001). A ist hierbei dem Flächeninhalt der Elementarfläche (001) proportional.

Der Abstand eines Maximums der Funktion $P_{(uvw)}$ zum Nullpunkt entspricht nun dem Abstand zwischen zwei Atomen. Es gilt demnach:

$$u = x_1 - x_2$$
$$v = y_1 - y_2$$
$$w = z_1 - z_2$$

Die Höhe des Maximums ist proportional der Häufigkeit des Vektors und dem Produkt der streuenden Kräfte. Die Koordinaten der Vektoren und die Höhen der Maxima der in Abb. 3 und 4 gezeigten Pattersonprojektionen sind in den Tabellen 2 und 3 enthalten.

Tabelle 2: Auswertung der Pattersonprojektion auf (010)

Beobachtete Koordinaten u	w	Höhe der Maxima	Vektor
0	0	2532	Pd - Pd
0,5	0	2532	Pd - Pd
0	0,5	2411	Pd - Pd
0,5	0,5	2411	Pd - Pd
0,225	0,068	1449	Pd - Br
0,775	0,068	1449	Pd - Br
0,256	0,431	1363	Pd - Br
0,744	0,431	1363	Pd - Br
0,225	0,569	1363	Pd - Br
0,775	0,569	1363	Pd - Br
0,256	0,932	1449	Pd - Br
0,744	0,932	1449	Pd - Br

Tabelle 3: Auswertung der Pattersonprojektion auf (100)

Beobachtete Koordinaten v	w	Höhe der Maxima	Vektor
0	0	2831	Pd - Pd
0,5	0,25	2831	Pd - Pd
0	0,5	2831	Pd - Pd
0,5	0,75	2831	Pd - Pd
0,156	0,063	974	Pd - Br
0,844	0,063	974	Pd - Br
0,344	0,187	974	Pd - Br
0,656	0,187	974	Pd - Br
0,344	0,312	974	Pd - Br
0,656	0,312	974	Pd - Br
0,156	0,437	974	Pd - Br
0,844	0,437	974	Pd - Br
0,156	0,563	974	Pd - Br
0,844	0,563	974	Pd - Br
0,344	0,688	974	Pd - Br
0,656	0,688	974	Pd - Br
0,344	0,813	974	Pd - Br
0,656	0,813	974	Pd - Br
0,156	0,937	974	Pd - Br
0,844	0,937	974	Pd - Br

Die gestrichelt gezeichneten Maxima (klein im Vergleich zu den übrigen) sind teils Br-Br-Vektoren, teils auf Abbrucheffekte zurückzuführen. Die Pattersonprojektionen auf (010) und (100) waren gut aufgelöst.

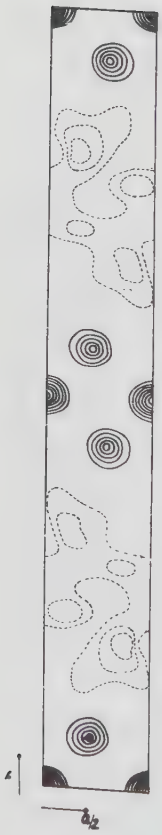


Abb. 3 links: Zweidimensionale Pattersonprojektion auf (010)

Abb. 4 rechts: Zweidimensionale Pattersonprojektion auf (100)

Für die Raumgruppe C_{2h}^5 ergeben sich für die allgemeine Punktlage 4e die in Tabelle 4 aufgeführten Vektoren.

Tabelle 4: Pattersonvektoren für die Punktlage 4e in C_{2h}^5

	x y z	$\bar{x}$ $\bar{y}$ $\bar{z}$	$\bar{x}$ 1/2+y 1/2−z	x 1/2−y 1/2+z
x y z	0 0 0	$2\bar{x}$ $2\bar{z}$ $2\bar{y}$	$2\bar{x}$ 1/2 1/2−2z	0 1/2−2y 1/2
$\bar{x}$ $\bar{y}$ $\bar{z}$	2x 2z 2y	0 0 0	0 1/2+2y 1/2	2x 1/2 1/2+2z
$\bar{x}$ 1/2+y 1/2−z	2x 1/2 2z−1/2	0 $2\bar{y}$−1/2 1/2	0 0 0	0 $2\bar{y}$ 2z
x 1/2−y 1/2+z	0 2y−1/2 1/2	$2\bar{x}$ 1/2 $2\bar{z}$−1/2	$2\bar{x}$ 2y $2\bar{z}$	0 0 0

Die Vektoren können eindeutig gedeutet werden, wenn die vierzählige Punktlage 4e mit 8 Palladiumatomen doppelt und mit 16 Bromatomen vierfach besetzt wird. Die Parameter konnten den Pattersonprojektionen direkt entnommen werden.

Eine Verfeinerung des Strukturmodells wurde durch eine

abwechselnde Folge von Strukturberechnungen, Fouriersynthesen und Differentialsynthesen erreicht.

6.22 Differentialsynthese und Punktlage der Atome

Für die aus den Pattersonsynthesen erhaltenen Atompunktlagen wurde eine Differentialsynthese angesetzt. Hierbei werden die Atomkoordinaten verfeinert, indem die Atome derart verschoben werden, daß der Unterschied der beobachteten $F_{(hkl)}$-Werte zu den neuberechneten $F_{(hkl)}$-Werten möglichst klein wird. Als Maß dient hierfür der Zuverlässigkeitswert, der sich nach der Gleichung

$$R = \frac{\sum \left| F_{\text{beobachtet (hkl)}} \right| - \sum \left| F_{\text{berechnet (hkl)}} \right|}{\sum \left| F_{\text{berechnet (hkl)}} \right|}$$

berechnet.

Das Prinzip dieser Synthese besteht darin, daß Punkte mit maximaler Elektronendichte aufgesucht werden. Liegt das Maximum der Elektronendichte nicht im Punkt (xyz), sondern bei $(x+\varepsilon_x\ ,\ y+\varepsilon_y\ ,\ z+\varepsilon_z)$, so können ε_x, ε_y und ε_z aus mehreren simultanen Gleichungssystemen berechnet werden.

Die aus der Differentialsynthese erhaltenen genauen

Koordinaten sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Parameter der Palladium- bzw. der Bromatome in 4e von C_{2h}^5

	x	y	z
Palladium (I)	0,375	0,250	0,125
Palladium (II)	0,875	0,250	0,125
Brom (I)	0,110	0,088	0,0575
Brom (II)	0,610	0,088	0,5575
Brom (III)	0,140	0,088	0,1925
Brom (IV)	0,640	0,088	0,6925

Mit diesen Parametern wurden die Strukturfaktoren F_c berechnet und mit den beobachteten Strukturfaktoren F_o verglichen (Tabelle 6 und 7). Der Zuverlässigkeitswert R beträgt für 39 unabhängige h0l-Reflexe 0,088 und für 53 unabhängige 0kl-Reflexe 0,089.

Tabelle 6: Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(h0l)}$

h	k	l	F_c	F_o	h	k	l	F_c	F_o
4	0	0	-258	278	0	0	24	-4	0
2	0	2	35	31	2	0	26	39	46
6	0	2	-57	41	0	0	28	-116	98
0	0	4	-135	155	2	0	-2	29	26
4	0	4	31	46	6	0	-2	-28	36
2	0	6	-329	304	4	0	-4	146	139
6	0	6	170	175	2	0	-6	291	278
0	0	8	-69	88	6	0	-6	-113	129
4	0	8	18	36	4	0	-8	46	41
2	0	10	172	170	2	0	-10	-239	242
6	0	10	-55	62	6	0	-10	151	150
0	0	12	-196	180	4	0	-12	91	88
4	0	12	172	155	2	0	-14	-28	31
2	0	14	46	46	4	0	-16	-193	191
6	0	14	-23	21	2	0	-18	-38	21
0	0	16	240	247	4	0	-20	43	46
4	0	16	-144	155	2	0	-22	176	160
2	0	18	82	82	4	0	-24	18	21
0	0	20	-12	0	2	0	-26	-73	88
2	0	22	-173	160					

Tabelle 7: Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(0kl)}$

h	k	l	F_c	F_o	h	k	l	F_c	F_o
0	2	0	-42	62	0	0	24	-3	0
0	4	0	9	4	0	2	24	-81	75
0	1	2	-240	233	0	1	26	-58	57
0	3	2	3	0	0	0	28	-110	106
0	0	4	-135	123	0	1	-2	240	233
0	2	4	128	132	0	3	-2	-3	0
0	4	4	-67	75	0	2	-4	128	132
0	1	6	51	62	0	1	-6	-51	62
0	3	6	-184	202	0	4	-4	-67	75
0	0	8	-69	66	0	3	-6	184	202
0	2	8	-178	180	0	2	-8	-178	180
0	4	8	104	123	0	4	-8	104	123
0	1	10	-82	79	0	1	-10	82	79
0	3	10	127	132	0	3	-10	-127	132
0	0	12	-194	185	0	2	-12	72	84
0	2	12	72	84	0	4	-12	-36	44
0	4	12	-36	44	0	1	-14	-184	163
0	1	14	184	163	0	3	-14	-24	22
0	3	14	24	22	0	2	-16	-35	22
0	0	16	236	216	0	1	-18	102	101
0	2	16	-35	22	0	3	-18	-40	44
0	1	18	-102	101	0	2	-20	94	79
0	3	18	40	44	0	1	-22	-17	22
0	0	20	-12	2	0	3	-22	118	110
0	2	20	94	79	0	2	-24	-81	75
0	1	22	17	22	0	1	-26	58	57
0	3	22	-118	110					

6.23 Fourier-Synthese

Bei der Fourier-Synthese [23] wird die Kristallstruktur als periodische Verteilung der Elektronendichte $\rho(xyz)$ aufgefaßt. Die Elektronendichte läßt sich in Form einer Fourierreihe darstellen:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cdot \cos\left[2\pi(hx+ky+lz) - \alpha(hkl)\right]$$

Hierbei ist: V Volumen der Elementarzelle
xyz Raumkoordinaten der Elementarzelle
$\alpha(hkl)$ die Phase der Strukturamplitude $F(hkl)$
sie ergibt sich aus $\operatorname{tg}\alpha(hkl) = \frac{B(hkl)}{A(hkl)}$
A,B siehe Seite 28

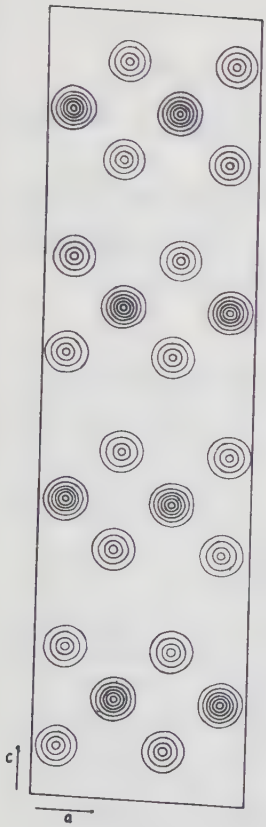
Die Schwerpunkte der Atome bzw. Ionen sind durch Maxima der Elektronendichtefunktionen gekennzeichnet.

Für den Fall einer zweidimensionalen Projektion und beim Vorhandensein eines Symmetriezentrums vereinfacht sich die Formel für die Elektronendichte zu:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F(hk0)| \cdot \cos 2\pi(hx+ky)$$

z.B. für eine Projektion auf (001).

Die Projektionen auf (100) und (010) in Abbildung 5 und 6 sind sehr gut aufgelöst. Sie zeigen deutlich die Anordnung der Bromatome um die Metallatome.



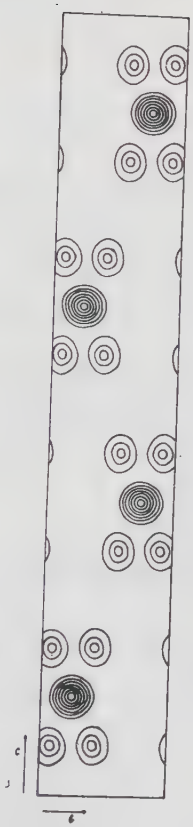


Abb. 5 links: Elektronendichteprojektion auf (010)

Abb. 6 rechts: Elektronendichteprojektion auf (100)

6.24 Atomabstände und Bindungswinkel

Die Berechnung des Abstands s zwischen zwei Atomen erfolgte nach der Beziehung:

$$s^2 = (a\Delta x)^2 + (b\Delta y)^2 + (c\Delta z)^2 + 2(a\Delta x)(b\Delta y)\cos\gamma + 2(a\Delta x)(c\Delta z)\cos\beta + 2(b\Delta y)(c\Delta z)\cos\alpha ,$$

wobei Δx, Δy und Δz die Koordinatendifferenzen zwischen den beiden Atomen sind, a, b, c, die Gitterkonstanten der Elementarzelle und α, β, γ die zugehörigen Winkel. (α und γ sind in diesem Fall 90°.)

Die Winkel zwischen zwei Atomen wurde mit Hilfe des Cosinussatzes schiefwinkliger Dreiecke aus den Atomabständen berechnet.

Tabelle 8: Die Koordinaten der Bezugsatome

	x	y	z
Palladium (I)	0,375	0,250	0,125
Palladium (II)	0,875	0,250	0,125
Palladium (III)	0,125	0,750	0,375
Brom (I)	0,110	0,088	0,058
Brom (II)	0,610	0,412	0,058
Brom (III)	0,140	0,088	0,192
Brom (IV)	0,640	0,412	0,192
Brom (V)	0,360	0,912	0,308

Es wurden alle Atomabstände innerhalb von 27 benachbarten Elementarzellen berechnet. In Tabelle 9 sind jedoch nur die der nächsten Nachbarn angegeben.

Tabelle 9: Die wichtigsten Atomabstände

Atom	Bezugsatom	Abstand in Å
Palladium (I)	Brom (I)	2,57
	Brom (II)	2,34
	Brom (III)	2,34
	Brom (IV)	2,57
	Brom (V)	5,30
	Palladium (II)	3,29
	Palladium (III)	6,88
Palladium (II)	Brom (II)	2,57
	Brom (IV)	2,34
	Brom (V)	5,03
	Palladium (III)	8,07
Brom (III)	Brom (I)	3,39
	Brom (II)	3,54
	Palladium (II)	5,09

In Abbildung 7 ist die Projektion einer der vier Ketten der Elementarzelle auf die ac-Ebene wiedergegeben. Die Atomabstände innerhalb dieser Kette sind eingezeichnet.

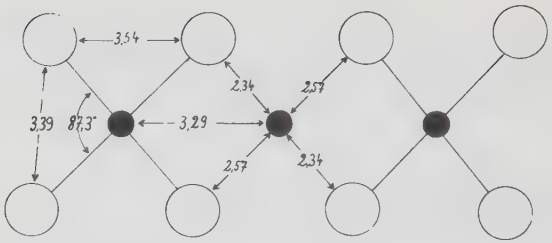


Abb. 7: Ausschnitt der Projektion der Elementarzelle auf die ac-Ebene

6.25 Indizierung der Pulveraufnahme

Bei der Anfertigung von Pulveraufnahmen ist darauf zu achten, daß beim Verreiben der Präparate die Struktur des $PdBr_2$ nicht zerstört wird. Wie verschiedene Aufnahmen gezeigt haben, treten besonders bei den hOl-Interferenzen

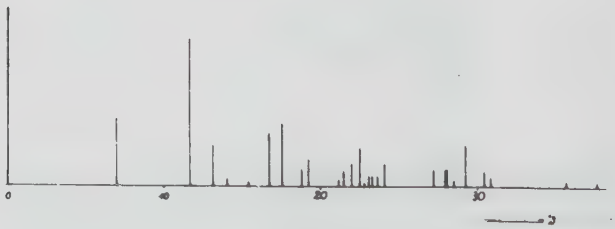


Abb. 8: Pulveraufnahme von Palladium(II)-bromid (Strichdiagramm einer Guinier-Aufnahme)

Linienverbreiterungen auf. Abbildung 8 zeigt das Strichdiagramm einer Guinier-Aufnahme des Palladium(II)-bromids, Tabelle 10 die zugehörige Indizierung.

Tabelle 10: Guinier-Aufnahme von $PdBr_2$ mit Cu-K_α-Strahlung

$d_{gef.}$	$d_{ber.}$	h	k	l
6,320	6,304	0	0	4
3,780	3,776	0	1	2
3,373	3,391	1	1	0
3,1617	3,1508	2	0	2
3,1617	3,1486	0	0	8
2,8860	2,8805	0	1	6
2,6526	2,6496	2	0	-6
2,5390	2,5348	2	0	6
2,3791	2,3767	2	1	-4
2,3258	2,3212	2	1	4
2,1262	2,1242	0	1	10
2,0988	2,0988	0	0	12
2,0482	2,0456	1	1	-10
2,0482	2,0456	2	0	-10
2,0086	2,0077	2	1	-8
1,9810	1,9802	0	2	0
1,9592	1,9608	2	0	10
1,9411	1,9403	2	1	8
1,9201	1,9194	3	1	0
1,8974	1,8989	0	2	4
1,8974	1,8863	3	1	2
1,6766	1,6777	2	2	2
1,6766	1,6777	0	2	8
1,6461	1,6455	4	0	0

$d_{gef.}$	$d_{ber.}$	h	k	l
1,6380	1,6380	0	1	14
1,6147	1,6153	1	2	8
1,5749	1,5749	4	0	4
1,5749	1,5749	1	1	14
1,5749	1,5749	0	0	16
1,5140	1,5148	4	1	-2
1,5017	1,5008	4	1	2
1,3210	1,3197	0	1	18
1,2596	1,2596	0	0	20

7. Diskussion der Struktur

Die Struktur des $PdBr_2$ ist eng mit der Struktur des $PdCl_2$ [41] verwandt. Auch im $PdBr_2$ ist jedes Palladiumatom von vier Bromatomen umgeben, jedoch rücken zwei der diagonal gegenüberliegenden Bromatome näher an das Metallatom heran. (2,34 Å bzw. 2,57 Å.) Dadurch beginnt sich die Bildung von isolierten $PdBr_2$-Molekülen abzuzeichnen. Die verzerrten Koordinationsquadrate der Bromatome um das Palladiumatom sind zu gewellten Ketten verknüpft. Vier derartige Ketten sind in der Elementarzelle enthalten. Die einzelnen Ketten besitzen den gleichen Aufbau; in der Zelle sind sie jedoch wegen Brom-Brom Abstoßung gegeneinander parallel verschoben, so daß die Palladiumatome der

zweiten Kette auf der Höhe der Bromatome in der ersten Kette zu liegen kommen, wie in der Abbildung 9 gut zu erkennen ist.

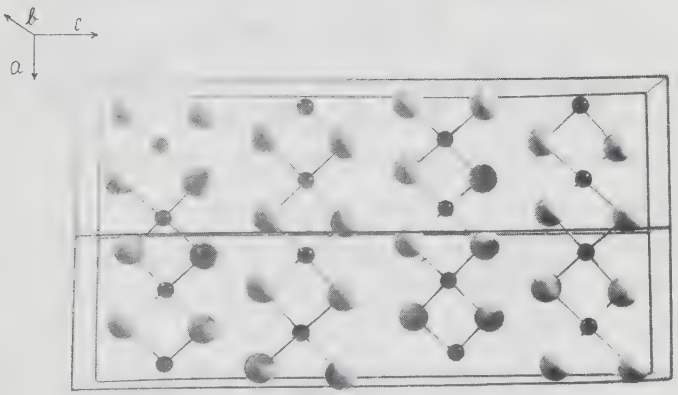


Abb. 9: Die doppelte Elementarzelle, in Richtung der Gitterkonstanten b gesehen

Die Winkelung der $(PdBr_{4/2})$-Ketten und deren gegenseitige Verschiebung sind auch die Ursache für die starke Vergrößerung der Gitterkonstanten c.

Aus den Abbildungen 10 und 11 geht die Winkelung der Ketten besonders gut hervor. Alle Abbildungen stellen in Richtung der Gitterkonstanten a die doppelte Elementarzelle dar.

Abb. 10: Winkelung und gegenseitige Verschiebung der Ketten

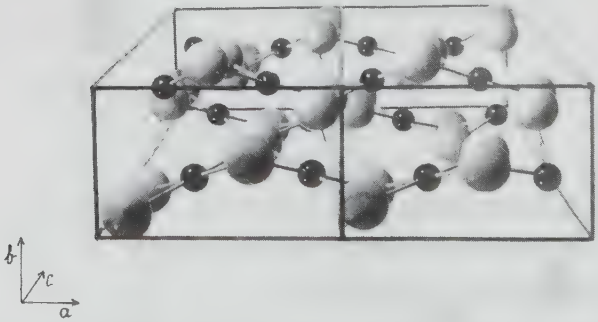


Abb. 11: Elementarzelle in Richtung der Gitterkonstanten c betrachtet

8. Ergebnis der Untersuchung am Palladium(II)-Jodid

Häufig findet man bei den Halogeniden der Metalle, wenn sie dem gleichen Strukturtyp angehören, eine zunehmende Verzerrung der Koordinationspolyeder in der Reihenfolge: Chloride, Bromide, Jodide. Bei Strukturänderung ist mit einer Zunahme des Ionenradius des Liganden eine Verminderung der Koordinationszahl zu erwarten, oder aber zumindest mit einem Übergang zur Schicht- bzw. Molekülstruktur zu rechnen. Dies trifft auch für den Übergang vom $PdCl_2$ über das $PdBr_2$ zum PdJ_2 hin zu. Ein deutliches Zeichen hierfür sind schon ihre verschiedenen Pulverdiagramme, die keinerlei Beziehung zueinander erkennen lassen. Das PdJ_2, dessen Aufnahme wesentlich mehr Linien zeigt, sollte daher einer Struktur mit geringerer Symmetrie angehören als die des $PdBr_2$. Aus diesem Grunde konnte zur Strukturbestimmung keine Trial-and-Error-Methode benutzt werden; es mußten Einkristallaufnahmen hergestellt werden.

8.1 Einkristallaufnahmen von PdJ_2

Für die Drehkristallaufnahme und die anschließenden Weissenbergaufnahmen wurde die Nadelachse eines PdJ_2-Kristalls als Drehachse gewählt. Aus dem Schichtlinienabstand

ergab sich für die Drehachse:

$$a = 6{,}95 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

Weissenbergaufnahmen wurden von der nullten, ersten, zweiten und dritten Schichtlinie hergestellt. Aus der Äquatoraufnahme ergaben sich die Werte für die übrigen Gitterkonstanten:

$$b = 8{,}25 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

$$c = 6{,}44 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

Außerdem fanden sich zufällige Reflexionsbedingungen:

$$0\ k\ 0 \quad \text{mit} \quad k = 4n$$

und aus den höheren Schichtlinien:

$$h\ 0\ l \quad \text{mit} \quad h = 2n$$

Es wurde ferner eine Precessionaufnahme (h0l) angefertigt. Sie zeigte das Vorliegen eines Winkels $\beta = 103{,}5^{\circ}$ und die Auslöschungsbedingung:

$$h\ 0\ 0 \quad \text{für} \quad h \neq 2n$$

Damit besitzt die monokline Elementarzelle folgende Abmessungen:

$$a = 6{,}95 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

$$b = 8{,}25 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

$$c = 6{,}44 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

$$\beta = 103{,}5^{\circ}$$

8.2 Raumgruppenzugehörigkeit

Optische Untersuchungen sicherten das Vorliegen eines optisch zweiachsigen Kristalls, und Röntgenaufnahmen ergaben einen von 90° verschiedenen Winkel β ; demnach kristallisiert das PdJ_2 monoklin. Mit den gefundenen Bedingungen:

$$h\,0\,0 \quad \text{mit} \quad h = 2n$$
$$0\,k\,0 \quad \text{mit} \quad k = 4n$$
$$h\,0\,l \quad \text{mit} \quad h = 2n$$

sind folgende Raumgruppen möglich C_2^1, C_2^2, C_{2h}^1, C_{2h}^2 und C_{2h}^3. Da eine Laue-Aufnahme eine Symmetrieebene anzeigte, fallen einige Raumgruppen weg, so daß C_{2h}^1, C_{2h}^2 und C_{2h}^4 als wahrscheinliche Raumgruppen für das PdJ_2 verbleiben, wobei 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle sind.

8.3 Pattersonsynthesen

Aus den Intensitäten (Seite 84) der Reflexe hOl von

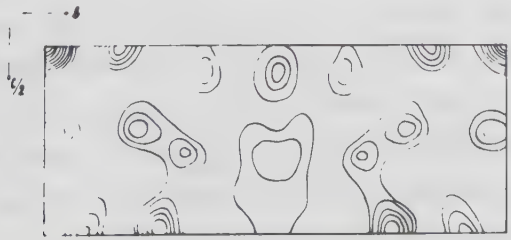


Abb. 12: Zweidimensionale Pattersonprojektion auf (100)

Precession- und Okl von Weissenbergaufnahme wurden Pattersonsynthesen berechnet; sie sind in den Abbildungen 12 und 13 gezeigt.

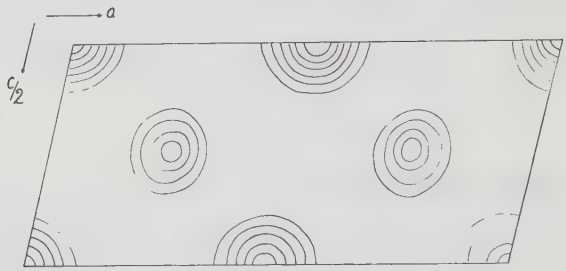


Abb. 13: Zweidimensionale Pattersonprojektion auf (010)

Eine Zuordnung der Patterson-Vektoren zu den Atomlagen gelang nicht. Dies ist hauptsächlich auf die großen Abbrucheffekte zurückzuführen, die sich besonders in der (Okl)-Projektion in Form vieler kleiner Maxima offenbaren. Mit Sicherheit ist aber anzunehmen, daß in diesem Fall die stärksten Vektoren nicht wie beim $PdBr_2$ Palladium-Palladium Vektoren sind, sondern Jod-Jod Vektoren darstellen, da Jod mit Ordnungszahl 53 eine wesentlich größere Elektronendichte besitzt als Palladium mit 46 oder gar Brom mit 35.

Tabelle 11: Auswertung der Pattersonprojektion auf (100)

Beob. Koordinaten v	w	Höhe der Maxima	Beob. Koordinaten v	w	Höhe der Maxima
0	0	6522	0,80	0,78	1000
0,17	0	1195	0,30	0,28	870
0,83	0	1195	0,30	0,72	790
0,25	0,5	2757	0,70	0,28	790
0,75	0,5	2757	0,70	0,72	870
0,09	0,5	986	0,50	0,06	770
0,91	0,5	986	0,50	0,30	400
0,03	0,23	900	0,50	0,94	770
0,03	0,77	1039	0,50	0,70	400
0,97	0,23	1039	0,44	0,07	380
0,97	0,77	900	0,56	0,07	400
0,20	0,22	1000	0,44	0,93	400
0,20	0,78	1100	0,56	0,93	380
0,80	0,22	1100			

Tabelle 12: Auswertung der Pattersonprojektion auf (010)

Beob. Koordinaten u	w	Höhe der Maxima	Beob. Koordinaten u	w	Höhe der Maxima
0	0	1938	0,25	0,24	1186
0,5	0	1938	0,25	0,76	1186
0	0,5	1787	0,75	0,24	1186
0,5	0,5	1787	0,75	0,76	1186

9. Versuche zur Darstellung von Li_2PdBr_4

Aus den vorangegangenen Untersuchungen geht hervor, daß Palladium von Brom in Form von Quadraten umgeben ist, die zu Ketten verknüpft sind. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang Verbindungen, in denen Palladium mit den Bromatomen isolierte Quadrate bildet. Dies ist z.B. bei Li_2PdBr_4 zu erwarten. Aus diesem Grunde wurde die Darstellung dieser Verbindung versucht.

Von Tetrabrompalladat-Komplexen sind die Natrium- und Kaliumsalze bekannt [34]. Es sind beständige Verbindungen, die im K_2PtCl_4-Typ kristallisieren. In ihnen ist das Palladium verzerrt quadratisch von Brom umgeben. Demnach müßte die entsprechende Verbindung mit Lithium ebenfalls faßbar sein.

$PdBr_2$, das in Wasser unlöslich ist, löst sich leicht in Gegenwart von LiBr unter Bildung des dunkelroten Anions $[PdBr_4]^{2-}$. Es gelang jedoch nicht den Komplex aus der neutralen, wäßrigen oder acetonischen Lösung zu isolieren. In allen Fällen bildeten sich die einfachen Bromide zurück.

Auch der Versuch, stöchiometrische Mengen von LiBr und

$PdBr_2$ (Molverhältnis 2:1) in einer Quarzampulle zusammenzuschmelzen, scheiterte, da das Produkt ein Debyeogramm lieferte, das im wesentlichen nur Linien des LiBr zeigte.

Eine einheitliche Verbindung aber entstand, als eine HBr-haltige Lösung der Bromide (2:1) in einem Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet wurde. Die ziegelrote Verbindung, die sehr hygroskopisch ist, ergab eine Pulveraufnahme (Seite *86*), die keine dem LiBr oder $PdBr_2$ angehörenden Linien enthält.

Die Aufnahme konnte nicht tetragonal indiziert werden. Wird die erste Linie, die bei $\vartheta = 5{,}9^\circ$ liegt ($\sin^2\vartheta = 0{,}0106$), probeweise mit (100) indiziert, so ergibt dies eine Gitterkonstante von etwa 7,7 Å. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Gitterkonstanten von K_2PdCl_4 mit a = 7,05 Å und c = 4,10 Å [37].

Wird das trockene, fein pulverisierte Li_2PdBr_4 zwei Tage in flüssigem Brom erhitzt, so hinterbleibt, nach Absaugen des Broms, ein tiefschwarzes, kristallines Produkt. Diese Verbindung, deren Debye-Scherrer-Aufnahme auf Seite *86* ist, stellt vermutlich ein Bromaddukt an Li_2PdBr_4 dar. Sie ist stark hygroskopisch und enthält wechselnde Mengen Brom, welches im Vakuum langsam abgespalten wird.

Wird in den Verbindungen M_2PdBr_4 der einwertige Ligand Brom durch einen zweiwertigen, z.B. durch Sauerstoff,

ersetzt, dann ist auf Grund der Elektronenkonfiguration des Pd^{2+}-Ions eine quadratische Anordnung der Sauerstoffatome zu erwarten, jedoch wieder unter Ausbildung von Ketten.

10. Darstellung von Na_2PdO_2

G. THIELE und R. HARTMANN [39] hatten röntgenamorphes $PtO_2 \cdot x\ H_2O$ in einem eutektischen Gemisch von LiCl/KCl erhitzt, in der Absicht kristallines Platinoxid zu bekommen. Sie erhielten jedoch eine Li-haltige Verbindung der Zusammensetzung $Li_xPt_3O_4$.

Entsprechendes wurde vom Palladiumoxid erhofft, das bei der Fällung mit KOH aus den Salzlösungen des Palladiums ebenfalls röntgenamorph anfällt. Daher wurde PdO in einer LiCl/KCl- Schmelze auf 600°C während 8 Stunden erhitzt und die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst. Der unlösliche, schwarze, kristalline Rückstand enthielt jedoch keinerlei Lithium und war, wie röntgenographisch festgestellt wurde, reines PdO.

Versuchsweise wurde nun PdO mit Li_2CO_3 und Na_2O_2 (1:1) zusammengeschmolzen; auch in diesem Fall enthielt die Verbindung kein Lithium, überraschenderweise aber Natrium. Wie Röntgenaufnahmen zeigten, entseht das glei-

che Produkt, wenn PdO nur mit Na_2O_2 zusammen erhitzt wird. Die rötlichbraune bis gelbbraune Verbindung (je nach Entstehungstemperatur) ist in Wasser schwerlöslich und in Salzsäure unter Bildung der Tetrachloropalladiumsäure $H_2[PdCl_4]$ leichtlöslich.

LEIDIE [20] hatte beim Schmelzen von metallischem Palladium mit Na_2O_2 ein Produkt erhalten, das sich mit gelber Farbe in Wasser löste und Natriumpalladat enthalten sollte. Doch hatte L. WÖHLER [42] festgestellt, daß bei der Oxydation von Palladium mit schmelzendem Na_2O_2 ein Produkt entsteht, das PdO enthält.

Das aus PdO und Na_2O_2 hergestellte Natriumpalladat jedoch ist eine einheitliche Verbindung und, wie das Debyeogramm zeigt (Seite 86), frei von PdO. Die Verbindung ist diamagnetisch. Quantitative Bestimmung des Palladiumgehaltes mit Dimethylglyoxim ergab 56,7% (berechnet: 57,6% Pd für Na_2PdO_2).

Vom Palladiumdichlorid gibt es außer der von WELLS [41] beschriebenen Hochtemperaturform noch zwei weitere Modifikationen [8) 33)]. Von diesen sind bisher nur Pulveraufnahmen bekannt, weil durch chemische Transportreaktionen keine Einkristalle hergestellt werden konnten. Jedoch ist die Ausbildung von Kristallen auch durch Zersetzung geeigneter Palladiumverbindungen denkbar. Daher wurde

Palladium-bis-trichloracetat thermisch zersetzt und auch Palladium-bis-trifluoracetat, um möglicherweise neue Modifikationen von Palladiumdifluorid aufzufinden.

11. Thermolyse von Palladium-trichlor- und trifluor-acetat

Da in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren [5) 22) 38)] über das intermediäre Auftreten von Dichlorcarben beim thermischen Zerfall von Metalltrichloracetaten berichtet wurde, interessierte das Verhalten von Palladium-bis-trichloracetat und vor allem von Palladium-bis-trifluoracetat. Nimmt man nämlich für beide Verbindungen einen gleichartigen Zerfall an, so müßte beim Trifluoracetat intermediär ein Difluorcarben entstehen.

11.1 Zerfallsreaktion des Trichloracetats

Die Zerfallstemperatur des Trichloracetats wurde durch Differentialthermoanalyse *) bestimmt; sie beträgt 210°C. Um die dabei sich bildenden gasförmigen Produkte zu bestimmen, wurde eine größere Substanzmenge bei 400°C zersetzt. Hierbei blieb als Rückstand ein $PdCl_2$, das durch Debye-Scherrer-Aufnahmen als die von WELLS [41)] beschriebene Mo-

*) Differential Thermal Analyzer 900, DUPONT

difikation identifiziert werden konnte. Von den flüchtigen Zerfallsprodukten wurde ein IR-Spektrum aufgenommen.

Das Spektrum (Abb. 14) zeigt die charakteristischen Banden des CO_2 bei 2326 cm^{-1} und 728 cm^{-1}, die bei 2165 cm^{-1} kann dem CO zugeordnet werden und für Phosgen sprechen die Banden der [C=O]-Schwingung bei 1828 cm^{-1} und der [C-Cl]-Schwingung bei 850 - 860 cm^{-1}.

Demnach dürfte die Zersetzung in erster Stufe analog der der Lanthantrichloracetate [38] verlaufen:

$$Pd(OCOCCl_3)_2 \longrightarrow PdCl_2 + Cl_3CCOCl + CO_2 + CO.$$

Das Phosgen bildet sich erst in einer Sekundärreaktion:

$$Cl_3CCOCl \longrightarrow O{=}CCl_2 + CCl_2 ,$$

bei der gleichzeitig Dichlorcarben entsteht. Dieses kann sich durch Dimerisation zu $Cl_2C{=}CCl_2$ stabilisieren oder, wie im Fall des Silbertrichloracetats von C. D. NENITZESCU bewiesen wurde [22], mit unverändertem Palladiumsalz rea-

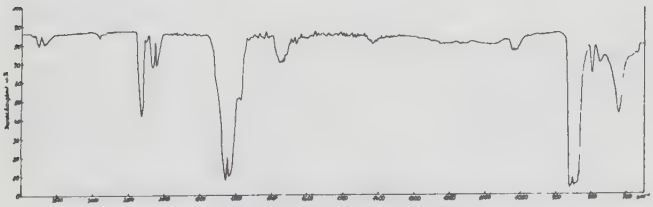


Abb. 14: IR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte von Palladiumtrichloracetat (10 cm Gaskuvette; $p < 1$ atm)

gieren, unter erneuter Bildung von Trichloressigsäurechlorid:

$$2\ CCl_2 + Pd(OCOCCl_3)_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\ Cl_3CCOCl + 2\ CO.$$

Bei einer tieferen Zersetzungstemperatur (Silbertrichloracetat: 70°C) müßte sich das Säurechlorid mit dem Palladiumtrichloracetat zum Säureanhydrid umsetzen:

$$2\ Cl_3CCOCl + Pd(OCOCCl_3)_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\ Cl_3CCOOCOCl_3$$

11.2 Zerfallsreaktion des Trifluoracetats

Erstaunlicherweise verläuft der Zerfall des Palladium-bis-trifluoracetats völlig anders. (Zersetzungstemperatur 290°C.) Als Rückstand bleibt nicht, wie zunächst erwartet, das Fluorid, sondern metallisches Palladium in sehr feiner Verteilung. Von den gasförmigen Zersetzungsprodukten wurde ein IR-Spektrum aufgenommen (Abb. 15), das ebenfalls die Banden des CO_2 zeigt und außerdem starke Banden bei 1929, 1900 und zwischen 1300 und 1100 cm^{-1}.

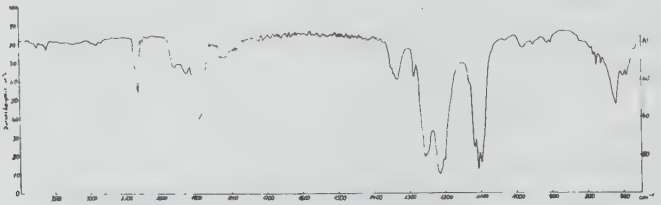


Abb. 15: IR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte von Palladiumtrifluoracetat (10 cm Gaskuvette; $p < 1$ atm)

Formal läßt sich die Reaktionsgleichung

$$Pd(OCOCF_3)_2 \longrightarrow Pd + CO_2 + CF_3COF + O{=}CF_2$$

aufstellen, wobei sich möglicherweise das Kohlenoxidfluorid erst in einer Sekundärreaktion bildet:

$$(II) \quad PdF_2 + CO \longrightarrow Pd + O{=}CF_2 \ ,$$

wenn der erste Schritt nach

$$(I) \quad Pd(CF_3COO)_2 \longrightarrow PdF_2 + CO_2 + CO + CF_3COF$$

verläuft.

Für das Kohlenoxidfluorid liegt die [C=O]-Bande bei 1929 cm^{-1}, während die bei 1900 cm^{-1} der [C=O]-Schwingung im Säurefluorid zuzuordnen ist [36]. Die zwischen 1300 und 1100 cm^{-1} liegenden Banden gehören [C-F]-Schwingungen an.

Das Trifluoracetylfluorid ist nachweislich vorhanden, wie ein zweites Spektrum (Abb. 16) zeigt, das vom gleichen Gas aufgenommen wurde, jedoch nach Einlassen von Luft in die

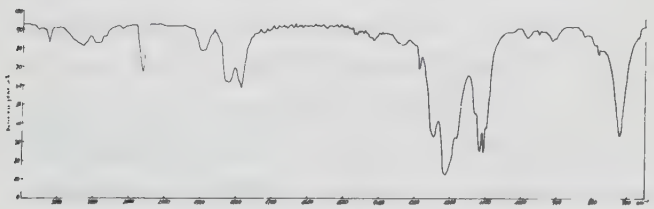


Abb. 16: IR-Spektrum, nach teilweiser Hydrolyse des Trifluoracetylfluorids

Gaskuvette. Die geringe Luftfeuchtigkeit genügte, um das Säurefluorid zum großen Teil zu hydrolysieren. Deutlich ist eine Schwächung der Bande bei 1900 cm^{-1} zu erkennen, während die Banden, die von der freien Säure herrühren, stärker geworden sind.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Palladiumsalze kann mit der ungleichen Beständigkeit von PdF_2 und $PdCl_2$ erklärt werden. Während das Palladium im PdF_2 (Rutilgitter) eine oktaedrische Umgebung besitzt, liegt im $PdCl_2$ eine quadratische Anordnung vor. Bekanntlich ist jedoch beim Palladium die quadratische Anordnung die stabilste, so daß die Tendenz zur Bildung von $PdCl_2$ größer ist als die von PdF_2.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus müßte die Teilreaktion (II) infolge der großen Bildungswärme des Kohlenoxidfluorids exotherm verlaufen, also begünstigt sein. Die Bildungsenthalpie von $O{=}CF_2$ wurde von WARTENBERG [40] zu -150,1 Kcal/mol bestimmt (von DUUS [10] zu -166 Kcal/mol); für die noch nicht experimentell bestimmte Bildungswärme des PdF_2 kann indessen ein Wert in der Größe von der des $PdCl_2$ (-40 Kcal/mol) angenommen werden, oder sogar ein kleinerer, da im Fluorid das Palladium die energetisch ungünstigere oktaedrische Koordination besitzt.

12. Experimenteller Teil

12.1 Darstellung der Verbindungen

12.11 Palladium(II)-bromid

Reaktionsgleichung:

$$2\ Pd + Br_2 + 4\ HBr \longrightarrow H_2[PdBr_4] + H_2$$

$$H_2[PdBr_4] \longrightarrow PdBr_2 + 2\ HBr$$

In einem mit Rückflußkühler versehenen Schliffkolben werden 1 g Palladium, 5 ml Brom und 10 ml konzentrierte HBr-Lösung gebracht. Je nach dem Verteilungsgrad des Palladiums kann die Reaktion schon beim Zugeben der HBr-Säure heftig anspringen oder erst beim Erhitzen. Während 24 Stunden läßt man die Lösung gelinde am Rückfluß sieden und filtiert dann durch eine G4 Fritte ab. Das Filtrat wird in eine Porzellanschale gegeben und mit dem Oberflächenverdampfer bis zur Trockene eingedampft, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur zum Schluß nicht über 200° steigt. Die Ausbeute betrug 2,5 g an rotbraunem Palladiumbromid.

12.12 Palladium(II)-jodid

Reaktionsgleichung:

$$PdCl_2 + 2\ KJ \longrightarrow PdJ_2 + 2\ KCl$$

Zu einer wässerigen Lösung von 1,5 g $PdCl_2$ wird unter

Rühren eine Lösung von 2,25 g KJ hinzugegeben. Das PdJ_2 fällt quantitativ, doch sehr feinteilig aus. Daher wird das frisch gefällte Produkt einige Tage in der Lösung stehengelassen und anschließend durch eine G4 Fritte abgesaugt. Der Rückstand wird gründlich mit Wasser ausgewaschen und bei 80° getrocknet. Das trockene, pulverige Reaktionsprodukt ist schwarz.

12.2 Analyse der Palladiumhalogenide

12.21 Metallbestimmung

Sie beruht auf der leichten Zersetzlichkeit der Palladiumhalogenide im Wasserstoffstrom schon unterhalb von 300°: $PdX_2 + H_2 \longrightarrow Pd + 2\ HX$.

Die Substanz wird in einem Platinschiffchen eingewogen und dieses gemäß Abbildung 17 in ein Quarzrohr gebracht,

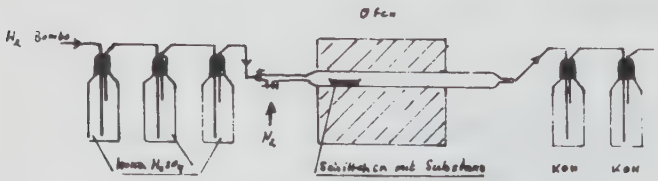


Abb. 17: Apparatur zur Analyse von Palladiumhalogeniden

das durch einen Ofen geheizt werden kann. Zunächst wird die Luft in der Apparatur verdrängt, dann ein langsamer Wasserstoffstrom über das Schiffchen geleitet und auf 300° angeheizt. Durch kurzzeitiges Steigern der Temperatur auf 400° wird quantitative Reduktion erreicht. Zur Kontrolle wurden von den Reduktionsprodukten Debyeogramme hergestellt; sie zeigten keine Fremdlinien.

12.22 Halogenbestimmung

Die bei der Reduktion entstehenden Halogenwasserstoffsäuren werden in zwei Waschflaschen mit verd. KOH absorbiert. Nach beendeter Reduktion werden die vereinigten Lösungen mit H_2SO_4 angesäuert, in einen 250 ml Meßkolben gebracht und aufgefüllt. Hiervon werden 100 ml abpipettiert und mit n/10 $AgNO_3$ potentiometrisch titriert.

Die Jod-Bestimmung wird dadurch erschwert, daß sich der gebildete HJ an den Rohrwänden zersetzt, bevor er in der KOH-Lösung absorbiert wird. In diesem Fall wird das elementare Jod durch den H_2-Strom in die KOH-Lösung getrieben, wo es in J^- und JO^- bzw. JO_3^- disproportioniert. Um das gesamte Jod als Jodid erfassen zu können, wird mit H_2SO_3 reduziert und die überschüssige schwefelige Säure nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 durch kurzes Aufkochen vertrieben; anschließend kann wie beim Bromid titriert werden.

12.23 Analysenergebnisse von $PdBr_2$-Kristallen

Palladiumbestimmung:

Platinschiffchen + $PdBr_2$	569,03 mg
" leer	489,00 mg
Einwaage an $PdBr_2$	80,03 mg
Platinschiffchen + Pd	521,20 mg
" leer	489,00 mg
Auswaage an Pd	32,20 mg

$$\% \text{ Pd} = \frac{32{,}20 \cdot 100}{80{,}03} = 40{,}03$$ berechneter Wert: 39,96%

Brombestimmung:

Für 100 ml Lösung wurden 2,40 ml n/10 $AgNO_3$ verbraucht. Da 1 ml n/10 $AgNO_3$ 7,991 mg Brom entspricht, beträgt die Gesamtmenge an Brom: $2{,}40 \cdot 7{,}991 \cdot 2{,}5 = 47{,}945$ mg Brom.

$$\% \text{ Br} = \frac{47{,}945 \cdot 100}{80{,}03} = 59{,}91$$ berechneter Wert: 60,04%

12.24 Analysenergebnisse von PdJ_2-Kristallen

Palladiumbestimmung:

Platinschiffchen + PdJ_2	620,10 mg
" leer	489,00 mg
Einwaage an PdJ_2	131,10 mg

Platinschiffchen + Pd	528,45 mg
" leer	489,00 mg
Auswaage an Pd	39,45 mg

$$\% \text{ Pd} = \frac{39,45 \cdot 100}{131,10} = 30,09$$ berechneter Wert: 29,54%

Jodbestimmung:

Fur 100 ml Losung wurden 2,92 ml n/10 $AgNO_3$ verbraucht. 1 ml n/10 $AgNO_3$ entspricht 12,69 mg Jod. Damit beträgt die Gesamtmenge an Jod: 2,92·2,5·12,69 = 92,637 mg Jod.

$$\% \text{ J} = \frac{92,637 \cdot 100}{131,10} = 70,66$$ berechneter Wert: 70,46%

12.3 Magnetische Messungen

Die Messungen erfolgen nach der GOUYschen Zylindermethode an pulverisierten Einkristallen. Zu diesem Zweck wird die Probe in ein Glasröhrchen unter Vakuum eingeschmolzen und die scheinbare Gewichtsveränderung mit einer Mikrowaage bestimmt. Wie orientierende Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, ist der Magnetismus des $PdBr_2$ und PdJ_2 temperaturunabhängig; daher werden die Messungen nur bei einer Temperatur (293°K) durchgeführt. Die gewonnenen Meßwerte sind für $PdBr_2$ in Ta-

belle 13 und für PdJ_2 in Tabelle 14 aufgeführt.

Die Suszeptibilität berechnet sich nach der Formel:

$$\chi_g = \frac{2 \cdot g \cdot l \cdot \Delta m_{korr.}}{m \cdot H^2_{max}} = \frac{2 \cdot l \cdot \Delta m_{korr.}}{m \cdot H'^2_{max}}$$

Darin bedeuten:

χ_g	=	Grammsuszeptibilität
$\Delta m_{korr.}$	=	korrigierte scheinbare Gewichtsveränderung in mg
l	=	Substanzhöhe in cm
m	=	Substanzeinwaage in mg
H^2_{max}	=	magn. Feldstärke in KG
g	=	Erdbeschleunigung

Als Feldstärken wurden die mit KCl und $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ bestimmten Eichwerte eingesetzt:

Ampère	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6
$H'^2_{max} \cdot 10^{-6}$	2,3	9,0	19,5	33,4	50,4
Ampère	6,7	7,8	8,9	10,0	11,0
$H'^2_{max} \cdot 10^{-6}$	69	86	101	114	127

Da die Gewichtsänderungen durch den Eigenmagnetismus

der Abfüllröhrchen verfälscht werden, muß für jedes Röhrchen die Röhrchenkorrektur erfaßt werden. Hierzu wird der Magnetismus des leeren unter Vakuum abgeschmolzenen Röhrchens bestimmt und die Röhrchenkorrektur nach der Gleichung $\Delta m = \frac{\chi_g \cdot m}{2 \cdot l} \cdot H'^2_{max}$ berechnet.

Da während einer Meßreihe für ein und dasselbe Röhrchen der Ausdruck $\frac{\chi_g \cdot m}{2 \cdot l}$ konstant ist, resultiert beim Auftragen von H'^2_{max} gegen Δm eine Gerade mit $\frac{\chi_g \cdot m}{2 \cdot l}$ als Steigung, die eine Kontrolle für die Korrektur ist.

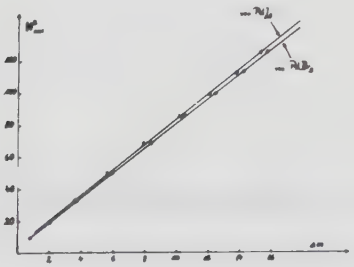


Abb. 18: Kontrolle für die Röhrchenkorrektur bei der Messung von $PdBr_2$ und PdJ_2

Für die verwendete Meßanordnung (Magnet B-E-10 C 8 der Fa. Brucker-Physik in Karlsruhe) ist eine Substanzhöhe von 10 cm erforderlich, da nur dann die Probe vom Punkt

maximaler Feldstärke bis zur Feldstärke null reicht.

Tabelle 13: Meßwerte von $PdBr_2$

$H'^2_{max} \cdot 10^{-6}$	Δm	$\Delta m_{korr.}$	$\Delta m / H'^2_{max}$	$\chi_g \cdot 10^6$	
2,3	0,025	0,017	0,00739	0,1722	*)
9,0	0,141	0,058	0,00644	0,1501	*)
19,5	0,335	0,134	0,00687	0,1601	*)
33,4	0,617	0,246	0,00237	0,1716	
50,0	0,955	0,372	0,00744	0,1733	
69	1,337	0,517	0,00749	0,1746	
86	1,700	0,655	0,00762	0,1775	
101	2,008	0,763	0,00755	0,1760	
114	2,310	0,889	0,00780	0,1814	
127	2,562	0,989	0,00779	0,1817	

Als Mittelwert für die Grammsuszeptibilität ergibt sich:

$\chi_g = 0{,}1766 \cdot 10^{-6}\ cm^3\ g^{-1}$.

Bei der Messung von $PdBr_2$ betrug die eingewogene Substanzmenge $m = 0{,}8509$ g, die Röhrchenlänge $l = 10{,}1$ cm. Das Molekulargewicht: $MG_{PdBr_2} = 266{,}2$

Damit berechnet sich die mittlere Molsuszeptibilität von Palladium(II)-bromid zu $\chi_{mol} = -47 \cdot 10^{-6}\ cm^3$.

---

*) diese Werte wurden wegen zu geringer Gewichtsänderung nicht berücksichtigt.

Tabelle 14: Meßwerte von PdJ_2

$H'^2_{max} \cdot 10^{-6}$	Δm	$\Delta m_{korr.}$	$\Delta m / H'^2_{max}$	$\chi_g \cdot 10^6$
33,4	0,761	0,399	0,01195	0,1601
50,0	1,175	0,611	0,01222	0,1638
69	1,640	0,848	0,01228	0,1646
86	2,061	1,034	0,01202	0,1611
101	2,420	1,207	0,01195	0,1601
114	2,729	1,346	0,01181	0,1583
127	3,021	1,492	0,01175	0,1575

Als Mittelwert ergibt sich: $\chi_g = - 0{,}1608 \cdot 10^{-6}$ cm^3 g^{-1}. Für die Messung am PdJ_2 betrugen die Werte: m = 1,7649 g, l = 12,05 cm und $MG_{PdJ_2} = 360{,}2$.

Die Molsuszeptibilität beträgt damit für Palladium(II)-bromid: $\chi_{mol} = - 60 \cdot 10^6$ cm^3.

12.4 Dichtebestimmung von $PdBr_2$ und PdJ_2

Die Dichte wurde an Kristallen, die durch chemische Transportreaktion gewonnen waren, pyknometrisch bestimmt. Als Verdrängungsflüssigkeit wurde n-Hexan mit einer Dichte von 0,660 g/cm^3 bei der Arbeitstemperatur von 23,2°C verwendet.

Aus der Gleichung

$$\rho_{fest} = \frac{G_3 - G_1}{G_2 + G_3 - G_1 - G_4} \cdot \rho_{flüss.},$$

worin G_1 = Leergewicht des Pyknometers

G_2 = Füllgewicht des Pyknometers + Verdrängungsflüssigkeit

G_3 = Füllgewicht des Pyknometers + feste Substanz

G_4 = Füllgewicht des Pyknometers + feste Substanz + Verdrängungsflüssigkeit

$\rho_{flüss.}$ = Dichte der Verdrängungsflüssigkeit

läßt sich aus den einzelnen Werten:

$G_1 = 27{,}8639$ g $\qquad G_2 = 29{,}8435$ g

$G_3 = 28{,}1810$ g $\qquad G_4 = 30{,}1215$ g

die Dichte von $PdBr_2$ zu $5{,}35 \pm 0{,}02$ g/cm^3 berechnen. Die Messung wurde mehrmals wiederholt und ergab Werte, die innerhalb der angegebenen Fehlergrenze lagen.

Von RUFF [26] war die pyknometrische Dichte von Palladium(II)-bromid-Pulver zu 5,173 g/cm^3 bestimmt worden.

Bei der Dichtebestimmung von PdJ_2, ebenfalls mit n-Hexan als Verdrängungsflüssigkeit ($\rho_{flüss.}$ = 0,658 g/cm^3 bei 24°C), waren:

G_1 = 27,8627 g G_2 = 29,8400 g

G_3 = 28,7518 g G_4 = 30,6269 g

Die hieraus ermittelte Dichte von PdJ_2: ρ_{PdJ_2} = 6,06 0,02 g/cm^3.

An Palladium(II)-jodid-Pulver hatte G. BECK [3] die Dichte zu 6,003 g/cm^3 bestimmt.

12.5 Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Palladium(II)-bromid:

Mit den aus den Ausgleichsrechnungen gewonnenen Gitterkonstanten a = 6,59 Å , b = 3,96 Å , c = 25,22 Å kann nach der Gleichung (1) die Zahl der Formeleinheiten Z in der Elementarzelle berechnet werden:

$$(1) \qquad Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_L}{M}$$

ρ = Dichte der Substanz M = Molekulargewicht

N_L = Loschmidtsche Zahl V = Volumen der Zelle

Das Volumen der Elementarzelle errechnet sich nach

$V = a\ b\ c \sin\beta$ mit $\sin\beta$ = 0,99896 zu V = 657,45 Å^3.

Das Molekulargewicht von $PdBr_2$ beträgt 266,23.

Somit erhält man:

$$Z = \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 657{,}45 \cdot 10^{-24} \cdot 5{,}35}{266{,}23} = 7{,}95 \text{ Formeleinheiten}$$

Bei der Annahme, daß 8 Formeleinheiten in der monoklinen Elementarzelle vorliegen, wird die Röntgendichte

$$\rho_{Rö} = \frac{M \cdot Z}{N_L \cdot V} = \frac{266{,}23 \cdot 8}{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 657{,}45 \cdot 10^{-24}} = 5{,}28 \text{ g/cm}^3.$$

Die Übereinstimmung von Röntgendichte und pyknometrischer Dichte ist gut.

Palladium(II)-jodid:

Mit den Gitterkonstanten $c = 6{,}44$ Å, $b = 8{,}25$ Å, $a = 6{,}95$ Å und dem Winkel $\beta = 103{,}5^\circ$ folgt für das Volumen der Elementarzelle $V = 6{,}44 \cdot 6{,}95 \cdot 8{,}25 \cdot 0{,}97237 = 359{,}05$ Å^3.

Für die Zahl der Formeleinheiten ergibt sich damit:

$$Z = \frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 359{,}05 \cdot 10^{-24} \cdot 6{,}06}{360{,}2} = 3{,}7 \text{ Formeleinheiten}$$

Unter der Annahme, daß in der Elementarzelle 4 Formeleinheiten sind, beträgt die Röntgendichte des Palladium(II)-jodids: $\rho_{Rö} = \frac{360{,}2 \cdot 4}{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 359{,}05 \cdot 10^{-24}} = 6{,}7 \text{ g/cm}^3$.

12.6 Darstellung von Natriumpalladat(II)

Getrocknetes PdO, aus $PdCl_2$-Lösung und KOH erhalten,

wird mit der 20-fachen Menge an Na_2O_2 innig vermischt und in einem Tiegel kurzzeitig auf 750°C erhitzt. Das Na_2O_2 reagiert dabei heftig unter Sauerstoffentwicklung. Das kalte Reaktionsprodukt wird in ein Becherglas mit Wasser gebracht, wobei sich unverbrauchtes Na_2O_2 auflöst. Man saugt durch eine Nutsche ab, behandelt den Filterrückstand solange mit heißem Wasser, bis kein Peroxid mehr nachweisbar ist, und trocknet ihn anschließend.

12.61 Pulveraufnahme von Na_2PdO_2

Vom Natriumpalladat(II) wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme angefertigt, die auf Seite 86 wiedergegeben ist. Die Linien wurden vermessen und sind mit den zugehörigen geschätzten Intensitäten in Tabelle 15 enthalten.

Tabelle 15: Pulveraufnahme von Na_2PdO_2

Linie Nr.	ϑ	Intensität	Linie Nr.	ϑ	Intensität
1	9,5	100	7	28,6	1
2	17,1	50	8	30,4	25
3	18,3	30	9	32,0	10
4	21,3	1	10	36,1	3
5	23,5	5	11	51,1	2
6	26,6	1			

12.7 Darstellung von Palladium-bis-trifluoracetat [24)]

Bildungsgleichung:

$$PdO + CF_3COOCOCF_3 \longrightarrow Pd(OCOCF_3)_2$$

Da sich trockenes Palladiumoxid nicht mit Trifluoressigsäureanhydrid (auch nicht beim Erwärmen) umsetzt, wird frisch gefälltes $PdO \cdot x\ H_2O$ verwendet, das von anhaftendem Wasser durch Zentrifugieren weitgehend befreit wird. Zu dieser aktiven Form des Oxids wird in einem Schlenkrohr unter Kühlung ein großer Überschuß an Trifluoracetanhydrid zugegeben, um sämtliches Wasser zu binden. Man erwärmt langsam auf Zimmertemperatur, wobei sich alles PdO auflöst. Dann wird die braune Lösung filtriert und im Vakuum die entstandene Säure und das unverbrauchte Anhydrid abgezogen.

Das reine Produkt ist an der Luft beständig und nicht hygroskopisch. Das IR-Spektrum gleicht dem von Natriumtrifluoracetat.

12.71 Debye-Scherrer-Aufnahme von $Pd(OCOCF_3)_2$

Vom Palladiumtrifluoracetat wurde eine Röntgenaufnahme angefertigt, deren Glanzwinkel und Intensitäten in Tabelle 16 aufgeführt sind.

Tabelle 16: Glanzwinkel und Intensitäten von $Pd(OCOCF_3)_2$

Linie Nr.	ϑ	Intensität	Linie Nr.	ϑ	Intensität
1	5,1	10	8	17,0	3
2	7,2	5	9	18,6	3
3	9,6	4	10	19,1	3
4	10,5	4	11	19,6	3
5	11,4	7	12	20,5	4
6	15,2	2	13	21,7	1
7	16,2	5	14	23,3	1

12.8 Darstellung von Palladium-bis-trichloracetat

Bildungsgleichung:

$$PdO + CCl_3COOCOCCl_3 \longrightarrow Pd(OCOCCl_3)_2$$

Die Darstellung des Trichloracetats erfolgt bis auf die Reinigung des Produkts analog der von Trifluoracetat. Während sich Trifluoressigsäure im Vakuum leicht entfernen läßt, gelingt es auf diese Weise nicht, ein völlig säurefreies Trichloracetat zu bekommen. Zur Entfernung der Säurereste wird das Produkt in trockenem CCl_4 aufgeschlämmt und wieder abgenutscht. Hierbei löst sich die Säure heraus, während das Salz ungelöst zurückbleibt. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt.

Die reine Verbindung ist ockerfarbig, luftbeständig und nicht hygroskopisch.

12.81 Pulveraufnahme von $Pd(OCOCCl_3)_2$

In Tabelle 17 sind Linienfolge und Intensitäten (geschätzt von 1 bis 10) von Palladiumtrichloracetat zusammengestellt; sie weichen von denen des Trifluoracetats ab.

Tabelle 17: Glanzwinkel und Intensitäten von $Pd(OCOCCl_3)_2$

Linie Nr.	ϑ	Intensität	Linie Nr.	ϑ	Intensität
1	5,3	9	10	15,9	5
2	6,0	9	11	16,9	5
3	7,7	3	12	18,3	4
4	9,1	9	13	19,5	4
5	10,2	9	14	20,4	2
6	10,9	10	15	21,6	2
7	11,6	6	16	23,2	3
8	14,3	5	17	24,8	3
9	15,1	5			

12.9 Debye-Scherrer-Aufnahme von Li_2PdBr_4

Linie Nr.	ϑ	Intensität	Linie Nr.	ϑ	Intensität
1	5,9	10	7	17,3	7
2	9,5	8	8	20,4	2
3	10,6	10	9	21,5	5
4	14,2	7	10	23,3	2
5	15,4	6	11	24,0	2
6	15,8	6	12	26,7	2

12.91 Aufnahme des Bromaddukts an Li_2PdBr_4

Linie Nr.	ν	Intensität	Linie Nr.	ν	Intensität
1	6,2	8	15	21,8	2
2	7,2	9	16	22,8	2
3	8,3	2	17	23,4	2
4	9,0	4	18	24,5	3
5	11,6	3	19	25,1	4
6	12,5	1	20	25,9	2
7	15,0	10	21	27,3	1
8	15,6	7	22	27,7	1
9	16,1	6	23	28,5	3
10	16,7	7	24	30,2	2
11	17,9	10	25	30,9	2
12	18,9	2	26	32,1	1
13	20,0	3	27	32,5	1
14	21,2	2			

12.10 Auswertung der Einkristallaufnahmen von Palladium(II)-bromid und Palladium(II)-jodid

Die Röntgenaufnahmen wurden unter Verwendung von beiderseitig beschichteten Röntgenfilmen (Doneo von ADOX) mit den Apparaten Kristalloflex 2 und 4 der Firma SIEMENS hergestellt. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen wurden mit einer integrierenden Kamera der Firma NONIUS, Delft, mit einem Radius von 28,648 mm erhalten;

von der gleichen Firma waren auch Precession- und Guinier-De Wolff-Kamera.

12.101 Drehkristallaufnahme

Aus der $PdBr_2$-Aufnahme (Abb. 19) ergaben sich folgende Schichtlinienabstände:

1. Schichtlinie: 12,1 ± 0,2 mm
2. Schichtlinie: 35,5 ± 0,2 mm

Aus den Abständen läßt sich die Drehachse nach

$$\operatorname{tg}\mu = \frac{2 \cdot e}{2 \cdot R} \quad \text{und} \quad \sin\mu = \frac{s \cdot \lambda}{b} \text{ berechnen,}$$

wobei s = Nummer der Schichtlinie
R = Kammerradius [mm]
e = Schichtlinienabstand [mm]
λ = verwendete Wellenlänge [Å] (Cu: 1,5418 Å)

lg 2e	lg tgμ	lg sinμ	lg b	b
1,38390	0,62578-1	0,59012-1	0,59786	3,961
1,85169	0,09357	0,89127-1	0,59768	3,960

Als Mittelwert ergibt sich: b = 3,96 ± 0,02 Å .

Für das Palladium(II)-jodid (Abb. 20) wurden folgende Abstände gemessen:

1. Schichtlinie: 6,5 ± 0,2 mm
2. Schichtlinie: 14,2 ± 0,2 mm
3. Schichtlinie: 25,6 ± 0,2 mm
4. Schichtlinie: 54,6 ± 0,2 mm

Die Gitterkonstante wurde in gleicher Weise berechnet:

lg 2e	lg tgμ	lg sinμ	lg a	a
1,11494	0,35682-1	0,34587-1	0,84205	6,951
1,45311	0,69499-1	0,64734-1	0,84161	6,943
1,70986	0,95174-1	0,82401-1	0,84103	6,935
2,03822	0,28010	0,94719-1	0,84279	6,963

Als Mittelwert für die Gitterkonstante a ergibt sich:

$$a = 6{,}95 \pm 0{,}02 \text{ Å} .$$

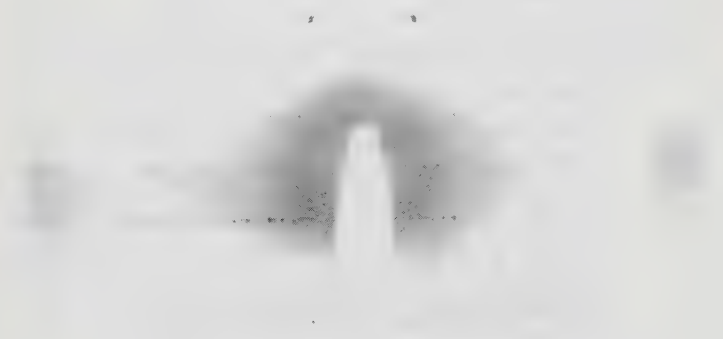


Abb. 19: Drehkristallaufnahme von $PdBr_2$, gedreht um [010]; Cu-Strahlung (Ni, 30 kV, 24 mA); 6 Stunden.

Abb. 20: Drehkristallaufnahme von PdJ_2, gedreht um [100]; Cu-Strahlung (Ni, 30 kV, 24 mA); 6 Stunden.

12.102 Guinier-Aufnahme

Abbildung 21 zeigt die Guinier-Aufnahme von Palladiumbromid und Palladiumjodid mit Caesiumchlorid als Eichsubstanz, um die Filmschrumpfung erfassen zu können.

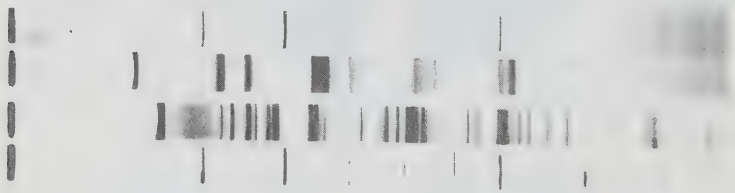


Abb. 21: Guinier-Aufnahme, erste und vierte Reihe CsCl, zweite $PdBr_2$ und dritte PdJ_2; Cu-Strahlung, 8 Stunden.

Nachfolgend sind Glanzwinkel und Intensitäten der Linien von PdJ_2 nach steigendem ϑ aufgeführt.

Linie	ϑ	Intensität	Linie	ϑ	Intensität
1	8,38	8	27	23,48	1
2	8,53	8	28	23,88	2
3	8,65	1	29	24,28	1
4	11,80	3	30	25,45	3
5	12,40	8	31	25,93	2
6	12,98	3	32	26,48	1
7	13,30	7	33	27,13	3
8	13,70	3	34	27,38	5
9	14,40	2	35	27,58	2
10	14,60	2	36	28,30	1
11	14,88	10	37	28,88	2
12	16,75	8	38	29,83	3
13	17,05	5	39	30,93	4
14	17,25	1	40	31,68	1
15	17,50	2	41	32,23	2
16	18,75	2	42	32,73	1
17	18,98	1	43	33,38	3
18	19,55	5	44	35,20	1
19	20,98	5	45	35,43	1
20	21,58	4	46	35,68	2
21	22,10	5	47	35,80	2
22	22,33	1	48	36,43	1
23	22,43	7	49	37,33	2
24	22,65	2	50	38,68	2
25	22,98	5	51	39,50	1
26	23,18	2	52	39,78	1

12.103 Precessionaufnahmen

Im Gegensatz zu dem Verfahren nach Weissenberg entsteht hier direkt ein unverzerrtes reziprokes Gitter, das nicht erst umgezeichnet werden muß. Außerdem ist der Absorptionsfaktor geringer.

Aus den reziproken Gitterabständen der Aufnahme wurden die Gitterkonstanten von $PdBr_2$ bestimmt:

$$a = 6{,}59 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$
$$b = 3{,}96 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$
$$c = 25{,}22 \pm 0{,}03 \text{ Å}$$
$$\beta = 92{,}7^\circ$$

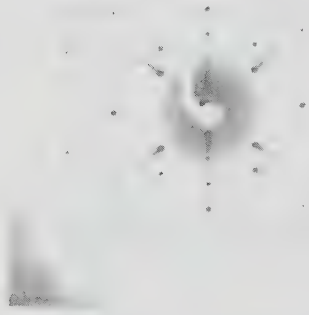


Abb. 22: Precessionaufnahme (h0l) von $PdBr_2$
Mo(Zr), 50 kV, 15 mA, $\mu = 20^\circ$, 10 Stunden

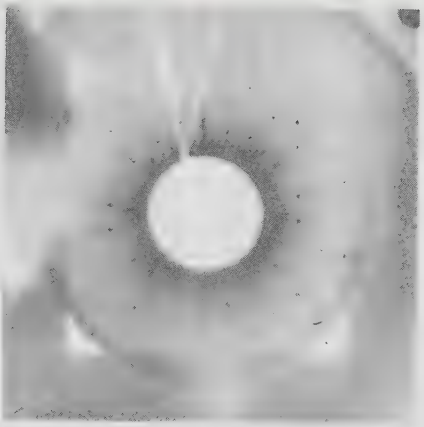


Abb. 23: Precessionaufnahme (h1l) von $PdBr_2$
Mo(Zr), 50 kV, 15 mA, $\mu = 20^{\circ}$, 15 Stunden

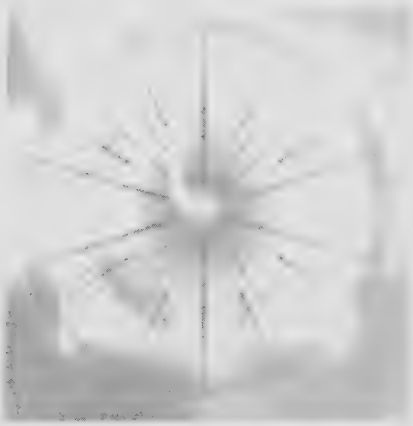


Abb. 24: Precessionaufnahme (0kl) von $PdBr_2$
Mo(Zr), 50 kV, 15 mA, $\mu = 20^{\circ}$, 13 Stunden

12.104 Weissenbergaufnahmen

Um die Reflexe der Weissenbergaufnahmen indizieren zu können, wurden sie nach der Methode von BUERGER [9] ausgewertet. In Abbildung 27 ist das reziproke Gitter (Okl) der Weissenbergaufnahme von PdJ_2 (Abb. 25) gezeigt. Die zugehörigen Intensitäten sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Intensitäten der (Okl)-Reflexe von PdJ_2

k=										
10	0	24	0	20						
9	0	18	1	2	0					
8	0	1	76	2	0					
7	0	9	7	48	2	16	28			
6	0	107	1	79	4	20	19			
5	0	69	12	0	28	46	10	15		
4	134	1	0	0	63	15	13	0		
3	0	58	4	50	17	1	2	28		
2	0	136	1	50	1	25	8	8	21	
1	0	137	38	8	71	57	29	2	84	
0		12	77	0	112	42	0	15	45	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	= l
1		134	37	9	74	60	33	1	85	
2		156	1	57	1	26	7	11	21	
3		56	4	58	20	1	3	28		
4		2	0	0	64	16	15	0		
5		60	11	0	35	43	13	15		
6		85	1	78	5	23	22			
7		9	5	46	2	16	25			
8		1	80	1	0					
9		23	0	1	3					
10		26	0	20						

Abb. 25 und 26: Weissenbergaufnahmen der nullten (links) und ersten (rechts) Schichtlinie von PdJ_2, gedreht um [100]; Cu-Strahlung (Ni, 35 kV, 20 mA); 72 Stunden.

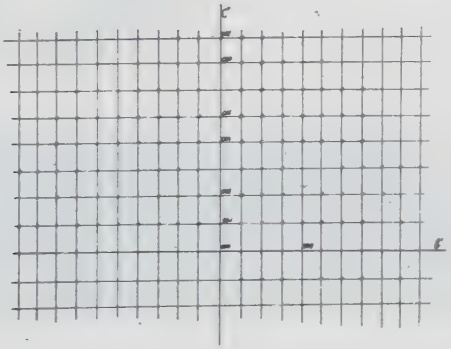


Abb. 27: Reziprokes Gitter der Weissenberg-aufnahme (0kl) von PdJ_2

12.105 Debye-Scherrer-Aufnahmen

Alle Debyeogramme wurden mit Kupfer-K_α-Strahlung bei 35 kV und 20 mA nach der Methode von STRAUMANIS [35] aufgenommen.

Natriumpalladat Na_2PdO_2

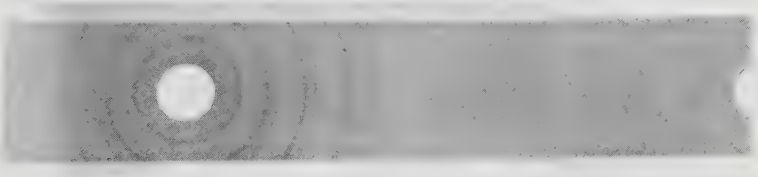
Lithiumtetrabromopalladat Li_2PdBr_4

Bromaddukt an Li_2PdBr_4

Palladium-bis-trifluoracetat $Pd(CCOCF_3)_2$

Zersetzungsprodukt von Palladiumtrifluoracetat: Pd

Palladium-bis-trichloracetat $Pd(CCOCCl_3)_2$



Zersetzungsprodukt von Palladiumtrichloracetat: $PdCl_2$

12.106 Durchführung der Berechnungen

Die Berechnungen wurden mit Hilfe der Datenverarbeitungsanlage "ZUSE Z 23" des Mathematischen Institutes der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Herr Dozent Dr. H. G. SCHNERING, Münster, stellte folgende Programme zur Verfügung:

1. Intensitätsumrechnung von Weissenbergaufnahmen
2. Konvergenzfaktor für $F_{(hkl)}$ und $F^2_{(hkl)}$
3. Berechnung der Strukturamplitude
4. Fourier-Koeffizienten für zweidimensionale Schnitte aus den $F_{(hkl)}$
5. Differentialsynthese aus den $F_{beob.(hkl)}$
6. Berechnung interatomarer Abstände
7. Ausgleichsrechnung für die Gitterkonstanten
8. Allgemeine Intensitätsberechnung von Pulveraufnahmen

Für die Intensitätsumrechnung von Precessionaufnahmen stand ein Programm von Dr. H. BÄRNIGHAUSEN, Universität Freiburg, zur Verfügung.

13. Literaturverzeichnis

1) F.A. BANNISTER und M.H. HEY, Mineral. Mag. 23, 188 (1932).

2) N. BARTLETT und P.R. RAO, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 393-394 (1964).

3) G. BECK, Z. anorg. allg. Chem. 207, 421 (1932).

4) P.A.v. BONSDORFF, Svenska Akad. Handlung, 132 (1830) und Pogg. Ann. 19, 347 (1838).

5) D. BREITINGER und M. PAULY, Zulassungsarbeit (1966), nicht veröffentlicht.

6) K. BRODERSEN und P. MACHMER, Z. Naturforsch. 17b, 127 (1962).

7) K. BRODERSEN und F. MOERS, Naturw. 52, 205 (1965).

8) K. BRODERSEN und G. THIELE, Z. anorg. Chem. 337, 120 (1965).

9) W. BUERGER, X-Ray Crystallography, New York (1958).

10) H.G. DUUS, Ind. Eng. Chem. 47, 1445 (1931).

11) F. EBERT, Z. anorg. allg. Chem. 196, 395 (1931).

12) F. EBERT, Z. anorg. allg. Chem. 196, 401 (1931).

13) T.F. GASKELL, Z. Kristallogr. (A) 96, 203 (1937).

14) F. GRAMP, Ber. 7, 1723 (1874).

15) M.L. HUGGINS, Chem. Rev. 10, 427 (1932).

16) INTERNATIONAL TABLES for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham 1952 Band 1, Seite 21.

17) W. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. 199, 319 (1931).

18) E.H. KEISER und M.B. BREED, Am. Chem. J. 16, 21 (1894).

19) LASSAIGNE, J. Chim. méd. [52] 1, 59 (1885).

20) LEIDIE und QUENESSEN, Bl. Soc. chim. [3] 27, 179 und 181 (1902).

21) J.R. MILLER, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 4, 133 und 159 (1962).

22) C.D. NENITZESCU und V. IOAN, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

23) W. NOWAKI, Fouriersynthese von Kristallen, Verlag Birkhausen, Basel 1952.

24) A.R. POWELL, J.P. HEFFER und WILKINSON, Chem. Ind. (London) 1964, 544 bis 545 (1964).

25) O. RUFF und E. ASCHER, Z. anorg. Chem. 41, 739 (1929).

26) O. RUFF und E. ASCHER, Z. anorg. Chem. 183, 211 (1929).

27) H. SCHÄFER, Angew. Chem. 76, 835 (1964).

28) H. SCHÄFER, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim.

29) H. SCHÄFER und K. ETZEL, Z. anorg. allg. Chem. 291, 294 (1957).

30) H. SCHÄFER und K. ETZEL, Z. anorg. allg. Chem. 301, 137 (1959).

31) K. SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Verlag Chemie, Weinheim.

32) P.W. SEELWOOD, Magnetochemistry, second edition, interscience publishers, New York 1965, Seite 78.

33) J.R. SOULEN und W.H. CHAPPEL, J. Phys. Chem. 69, 3669 - 3671 (1965).

34) E.F. SMITH und D.L. WALLACE, J. Am. Soc. 16, 466 (1894) und Z. anorg. Chem. 6, 380 (1894).

35) M. STRAUMANIS und A. JEVINS, die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Berlin 1940.

36) H.A. SZYMANSKI, Infrared Band Handbook, Plenium Press, New York 1963.

37) W. THEILACKER, Z. anorg. allg. Chem. 234, 170 (1937).

38) G.P. TILLEY und J.E. ROBERTS, Inorg. Chem. 2, 745 (1963).

39) G. THIELE und R. HARTMANN, Diplomarbeit (1966), nicht veröffentlicht.

40) H.v. WARTENBERG und G.L. RITERIS, Z. anorg. allg. Chem. 75, 5259 (1949).

41) A.F. WELLS, Z. Kristallogr. 100, 189 (1938).

42) L. WÖHLER und J. KÖNIG, Z. anorg. Chem. 46, 326, 328, 348 (1905).

43) A. ZINTL und K. LOOSEN, Z. Phys. Chem. (A) 174, 301 (1935).

L e b e n s l a u f

Als Sohn des Dipl. Ing. Werner Gaedcke wurde ich am 24. Januar 1941 in Berlin geboren. Meine Kinderjahre verbrachte ich in Berlin und Klieschau (Niederschlesien). Nach der Flucht aus Schlesien 1944 wurde ich Ostern 1947 in Aach (Hegau) eingeschult.

Als meine Eltern nach Frankreich übersiedelten, trat ich 1948 in Marcoussis (Seine et Oise) in die Ecole publique ein, die ich 1951 mit Auszeichnungen verließ. Nach der Rückkehr nach Deutschland im September 1951 besuchte ich bis 1953 das Realgymnasium in Karlsruhe. Inzwischen hatte mein Vater Ende 1952 von Frankreich aus eine Tätigkeit als Vertriebsingenieur in Erlangen angenommen. Da ich jedoch in das Erlanger Realgymnasium wegen Überfüllung der entsprechenden Klasse nicht eintreten konnte, besuchte ich bis 1955 das Realgymnasium in Nürnberg. Im September 1955 wurde ich dann ins Erlanger Realgymnasium aufgenommen, wo ich im Juli 1960 die Reifeprüfung ablegte. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg das Studium der Chemie und absolvierte dort im Februar 1963 die Diplom-Vorprüfung und im November 1964 die Diplom-Hauptprüfung.

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Brüxerstraße 9, (Nähe Röthelheimbad,) Tel. 15336

Offsetdruck - Fotodruck

- J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 -